

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



## **Fabrico de junções de túnel para células solares de dupla junção de alto rendimento**

Afonso Filipe Diogo Guerra

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

Dissertação orientada por:  
Orientador: Prof. Doutor Killian Lobato  
Co-orientador: Doutor Guilherme Gaspar



## Agradecimentos

Quero deixar o primeiro agradecimento ao meu orientador, o Professor Doutor Killian Lobato, por desde o início ter enviado mais de 90 artigos para ler nas férias de verão, ter marcado reuniões semanais numa etapa inicial e ter estabelecido horários de laboratório. Esta exigência permitiu que fosse possível, num curto espaço de tempo, ter uma ampla visão sobre um novo mundo da tecnologia fotovoltaica, em relação ao qual o conhecimento inicial era escasso. Agradeço a disponibilidade para as reuniões extra, para o esclarecimento de dúvidas, a integração em reuniões de trabalho LOTTUS e as revisões da dissertação.

De seguida, quero deixar os meus agradecimentos ao Doutor Guilherme Gaspar por ter sempre tempo para me manter a par dos desenvolvimentos do projeto, por mostrar-se disponível para qualquer esclarecimento de dúvidas, pelos excelentes esquemas e pelas revisões exaustivas da dissertação.

Várias manhãs, ainda cedo, enviava uma mensagem de ajuda e o Joel Canhoto prontamente vinha ao laboratório para abrir a porta. Obrigado pela disponibilidade e ajudares ao máximo com dúvidas e pesquisa. Também agradeço ao Gonçalo Santos, que desde o início trabalhou a par comigo, ajudando em pesquisa, dúvidas e motivação.

Quero também deixar uma palavra de apreço à malta do *Discord*, que foram presença quase diária na minha vida académica, sempre prontos para mais um jogo, que me acompanham no ginásio e onde existem as constantes desavenças amigáveis.

Ao grupo da *Gamming Lounge* também quero agradecer, porque todos os fins-de-semana estão lá, para convívio, descontração e bons momentos, fazendo daquele espaço a minha segunda casa. Obrigado em especial aos que me acompanham desde criança e cresceram comigo, por todos estes anos.

Àquele pessoal estudioso no bar do C8, que nunca falham, mesmo no verão, também agradeço. Aquelas *raids* não eram possíveis sem vocês e aquele café de manhã, depois de almoço e a meio da tarde fez a diferença.

A todos os meus outros amigos, seja pelas ocasionais férias, jantares, cafés ou simplesmente pela companhia ao longo dos anos, também quero deixar a minha gratidão.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais e à minha irmã, tanto pelos valores que me inculcaram e por me darem o melhor possível, como pelos pequenos gestos, sejam estes deixar-me dormir até tarde ao sábado, preparar-me dezenas de refeições para a semana e fazer a leitura e correção completa desta dissertação.

Por fim, agradeço à Cátia Alves por me aturar há mais de 8 anos, por me fazer rir todos os dias, por ser um apoio incondicional, preocupar-se comigo e por me fazer feliz.

## Resumo

O objetivo desta dissertação é delinear um processo para a formação de uma junção de túnel, a ser incorporada numa célula fotovoltaica de multijunção, através de uma técnica que não exija constrangimentos de temperatura, seja facilmente escalável para a produção industrial e de custo reduzido.

A procura por uma técnica que preenchesse estes requisitos levou à escolha do processo GILD (*Gas Immersion Laser Doping*), sendo este de baixo custo, uma vez que o laser é muito menos dispendioso do ponto de vista energético que um forno resistivo, já que permite tratamento térmico local, e tem possibilidade de ser realizada em larga escala quando associado a uma cabeça galvanométrica ou uma mesa x-y. Além disto, a junção produzida não impede que a célula de topo seja potencialmente depositada através de um processo que utilize temperaturas relativamente elevadas (superiores a 200°C). Um laser do tipo pulsado oferece muito controlo no processo de fusão do silício, com a possibilidade de o programar em termos de densidade energética, frequência e duração do pulso. Esta técnica nunca foi utilizada para a formação de junções de túnel com vista a aplicação em células solares (uma vez que os objetivos das experiências já existentes são a aplicação eletrónica), sendo uma inovação na arquitetura fotovoltaica.

A técnica GILD foi reportada pela primeira vez em 1989. Neste primeiro artigo, era a amostra que se deslocava relativamente ao laser, utilizando uma mesa x-y. Na experiência delineada para esta dissertação, optou-se pela aplicação de um laser de *rastering*, que altera a posição do feixe, mantendo a *wafer* de silício fixa. Foi também selecionado um laser diferente do que é normalmente reportado na bibliografia (por exemplo 308 nm XeCl), com um comprimento de onda de 1064 nm (Nd:YAG), combinado com uma lente f-teta, que permite assegurar que o feixe está sempre focado na superfície da amostra independentemente da zona desta onde incide. O dopante a ser aplicado na experiência programada é o POCl<sub>3</sub> (Cloreto de Fosforila) e, embora a dopagem com fósforo para aplicações fotovoltaicas não seja inovadora, esta fonte ainda não foi reportada noutros processos deste género. Para o ambiente da câmara onde se realiza a dopagem foram estudados dois métodos diferentes: baixa pressão e pressão atmosférica. Para cada um foram elaborados esquemas, estudadas as vantagens, desvantagens e as especificações, optando-se por realizar a técnica à que utiliza pressão ligeiramente superior à atmosférica, uma vez que diminui o risco de fugas e permite a utilização de outros materiais (mais baratos) para os diferentes componentes do sistema.

Esta dissertação, estando incluída no primeiro ano de um projeto de deposição de junções de túnel através de um processo escalável e de baixo custo, focou-se sobretudo em pesquisa bibliográfica sobre temas relevantes para esta área e, principalmente, sobre a técnica GILD aplicada no passado, comparando trabalhos e resultados.

**Palavras chave:** células fotovoltaicas, células *tandem*, junção de túnel, silício, GILD, dopagem.

## Abstract

The aim of this dissertation is to outline a process for the formation of a tunnel junction, to be incorporated on a multijunction photovoltaic cell, through a technique that does not require temperature constraints, is easily scalable for industrial production and cost-effective.

The search for a technique that met these requirements led to the choice of the process GILD (Gas Immersion Laser Doping), this being low cost, as the laser is much less expensive from an energy point of view than a resistive furnace, since it allows local heat treatment, and has the possibility of being performed on a large scale when associated with a galvanometric head or an x-y table. In addition, the produced junction does not prevent the top cell from being potentially deposited through a process that uses relatively high temperatures (above 200 °C). A pulsed laser offers a lot of control in the silicon fusion process, with the possibility of programming it in terms of energy density, frequency and pulse duration. This technique has never been used for the formation of tunnel junctions for application in solar cells (since the objectives of existing experiences are the electronic application), being an innovation in photovoltaic architecture.

The GILD technique was first reported in 1989. In this first report it was the sample that moved with respect to the laser, using a x-y table. In the setup outlined in this dissertation, we opted for the application of a *rastering* laser, which alters the position of the beam, keeping the silicon *wafer* fixed. A laser was also selected other than that normally reported in the bibliography (e.g. 308 nm XeCl), with a wavelength of 1064 nm (Nd:YAG), combined with an f-theta lens, which allows to ensure that the beam is always focused on the sample surface regardless of the area of this where it focuses. The dopant to be applied in the programmed experience is POCl<sub>3</sub> (phosphoryl chloride) and although phosphorus doping for photovoltaic applications is not innovative, this source has not yet been reported in other processes of this kind. For the environment of the chamber where doping is performed, two different methods were studied: low pressure and atmospheric pressure. For each one, schemes were elaborated, the advantages, disadvantages and specifications were studied, choosing to perform the technique at a pressure slightly higher than atmospheric, since it decreases the risk of leakage and allows the use of other materials (cheaper) for the different components of the system.

This dissertation, being included in the first year of a project of deposition of tunnel junctions through a scalable and low-cost process, focused mainly on bibliographic research on topics relevant to this area and, mainly, on the GILD technique applied in the past, comparing works and results.

**Keywords:** photovoltaic cells, tandem cells, tunnel junction, silicon, GILD, doping.

# Índice

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Abstract .....	V
Lista de Abreviaturas.....	VII
Lista de Símbolos .....	VIII
Lista de Figuras .....	IX
Lista de Tabelas.....	XI
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos .....	5
1.2. Estruturação da Dissertação .....	5
2. Estado da Arte .....	7
2.1. Tecnologia Fotovoltaica: Silício e Perovskita .....	7
2.2. Células de Dupla Junção .....	9
2.3. Junções de Túnel .....	13
2.4. Métodos de Fabricação de Junções de Túnel .....	16
2.5.1 Técnica GILD.....	17
2.5.2 Parâmetros do Laser .....	18
2.5. Técnicas de Caracterização de Junções de Túnel.....	22
2.6.1 Caracterização Elétrica.....	22
2.6.2 Caracterização Física.....	23
3. Metodologia.....	25
3.1. Descrição da Experiência e Equipamento .....	25
3.2. Sensores de Pressão.....	26
3.3. Bomba Peristáltica.....	28
3.4. Informações sobre o Dopante.....	29
3.5. Baixa Pressão vs Pressão Atmosférica .....	29
3.6. Laser .....	34
3.7. Análise dos Potenciais Resultados .....	35
4. Considerações Finais .....	36
5. Referências .....	38

## Lista de Abreviaturas

**a-Si** – Silício Amorfo  
**AFM** – Atomic Force Microscopy  
**ALD** – Atomic Layer Deposition  
**APT** – Atom Probe Tomography  
**AR** – Anti Reflexão  
**c-Si** – Silício Cristalino  
**CIGS** – Copper-Indium-Gallium-Selenide  
**ECV** – Eletrochemical Capacitance Voltage  
**EQE** – Eficiência Quântica Externa  
**eV** – Eletrão-volt  
**GILD** – Gas Immersion Laser Doping  
**HEIS** – High Energy Ion Scattering  
**ITO** – Indium Tin Oxide  
**IZO** – Indium Zinc Oxide  
**mc-Si** – Silício Multicristalino  
**MBE** – Molecular Beam Epitaxy  
**nc-Si** – Silício Nanocristalino  
**PECVD** – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition  
**P-RTD** – Proximity Rapid Thermal Diffusion  
**RBS** – Rutherford Backscattering Spectrometry  
**RTD** – Rapid Thermal Diffusion  
**RTP** – Rapid Thermal Processing  
**SFM** – Scanning Force Microscopy  
**SEM** – Silicon Electron Microscopy  
**Si** – Silício  
**SIMS** – Secondary Ion Mass Spectrometry  
**SOD** – Spin-on Dopant  
**STM** – Scanning Tunnel Microscopy  
**TCO** – Transparent Conductive Oxide

## Lista de Símbolos

**$\text{POCl}_3$**  – Cloreto de Fosforila

**$\text{FF}$**  – Fator de Forma (*fill factor*)

**$\text{I}_{\text{cc}}$**  – Corrente de curto-circuito

**$\text{V}_{\text{ca}}$**  – Tensão de circuito aberto

**$\text{I}_{\text{mp}}$**  – Corrente de máxima potência

**$\text{V}_{\text{mp}}$**  – Tensão de máxima potência

**$\text{E}_{\text{F}}$**  – Nível de Fermi

**$\text{E}_{\text{i}}$**  – Nível de Fermi Intrínseco

**$k$**  – Constante de Boltzmann

**$T$**  – Temperatura

**$n_0$**  – Concentração de Elétrons

**$n_{\text{i}}$**  – Concentração Intrínseca

**$\rho$**  – Resistividade

**$\sigma$**  – Condutividade Elétrica

**$q$**  – Carga Elementar

**$\mu_{\text{n}}$**  – Mobilidade do Elétron

**$\mu_{\text{p}}$**  – Mobilidade do Buraco



## Lista de Figuras

Figura 1.1: Curva IV típica de uma célula fotovoltaica, com o ponto de potência máxima assinalado..	1
Figura 1.2: Diagrama de bandas simplificado de uma célula fotovoltaica, na região de junção n-p, com o nível de Fermi representado a tracejado. As bandas de condução e valência encontram-se representadas por $E_c$ e $E_v$ , respetivamente.....	2
Figura 1.3: Exemplo de um semiconductor dopado do tipo-n, com fósforo e um eletrão extra à sua volta assinalado com a seta vermelha (à esquerda) e do tipo p, com boro e um eletrão em falta à sua volta assinalado a branco com a seta vermelha (à direita).....	3
Figura 1.4: Espectro solar AM0, relacionando o fluxo de fotões com a sua energia e respetivo comprimento de onda (adaptado de Gueymard et al. [5]).....	3
Figura 1.5: EQE de uma célula tandem de 4 terminais composta por Perovskita (a azul) e Silício de Heterojunção (a vermelho), como células de topo e base, respetivamente, em que se demonstra a complementaridade das duas (adaptado de Sahli et al [9]) .....	5
Figura 2.1: Exemplo de uma célula de silício de homojunção .....	7
Figura 2.2: Exemplo de uma célula de silício de heterojunção .....	8
Figura 2.3: Célula de heterojunção de contactos interdigitados .....	8
Figura 2.4: Evolução das Eficiências de Células de Silício (laranja) e Perovskita (azul) entre 2013 e 2019, com as respetivas referências (anexo 1). Diferentes eficiências com a mesma referência devem-se a revisões do trabalho ou da eficiência da mesma célula.....	9
Figura 2.5: Evolução das eficiências de células de dupla junção (com perovskita como célula de topo) com silício de homojunção (verde) e silício de heterojunção (azul), com as respetivas áreas e referências.....	11
Figura 2.6: Exemplo de uma célula tandem de perovskita e silício de heterojunção, com uma junção de túnel composta por duas camadas de silício nanocristalino.....	12
Figura 2.7: Exemplo de uma célula tandem de perovskita e silício de heterojunção, com uma camada de recombinação ( $\text{SnO}_2$ ) e uma camada emissora entre a célula superior e inferior .....	13
Figura 2.8: Diferença do comportamento de um eletrão, representado a vermelho entre a física clássica (A) e física quântica (B), sendo esta última o princípio de funcionamento de uma junção de túnel ...	14
Figura 2.9: Junção de túnel sem aplicação de tensão e sem passagem de eletrões (eletrões a vermelho e buracos a cinzento) .....	14
Figura 2.10: Junção de túnel com uma pequena aplicação de tensão, resultando em baixa corrente por efeito de túnel. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (eletrões a vermelho e buracos a cinzento) .....	14
Figura 2.11: Junção de túnel com aplicação de tensão, com as bandas alinhadas e uma corrente por efeito de túnel máxima. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (eletrões a vermelho e buracos a cinzento) .....	15
Figura 2.12: Junção de túnel com aplicação de tensão acima do ideal, com uma redução da corrente por efeito de túnel. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (eletrões a vermelho e buracos a cinzento) .....	15
Figura 2.13: Junção de túnel com uma aplicação de tensão que resulta na passagem de eletrões por condução. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (eletrões a vermelho e buracos a cinzento).....	16
Figura 2.14: Variação da resistência superficial com o número de pulsos para diferentes densidades energéticas do laser .....	21

Figura 3.1: Representação da câmara com visão de topo das paredes (à esquerda), com os furos para prender a tampa e as ligações de entrada e saída da câmara (em baixo e em cima) e da tampa (à direita), com os furos exteriores para prender às paredes da câmara e os furos interiores para segurar a janela (representada pelo espaço retangular em branco).....	26
Figura 3.2: Exemplo de um sensor de pressão de membrana em repouso (à esquerda) e com aplicação de pressão (à direita).....	27
Figura 3.3: Exemplo de um sensor de pressão Pirani.....	27
Figura 3.4: Exemplo de uma bomba peristáltica.....	28
Figura 3.5: Gráfico da variação da pressão de vapor com a temperatura, obtido através da <i>Antoine Equation Parameters</i> (expressão indicada) para o dopante $\text{POCl}_3$ , com os valores exatos para as temperaturas de 0, 10 e 20 °C (pontos vermelho, laranja e verde, respetivamente) .....	30
Figura 3.6: Representação do esquema do processo GILD realizado a baixa pressão, com os diferentes componentes identificados e as válvulas (representadas por T) .....	30
Figura 3.7: Fluxograma da realização da experiência a baixa pressão. Etapas gerais à esquerda e passos intermédios à direita .....	31
Figura 3.8: Representação do esquema do processo GILD realizado a pressão atmosférica, com os diferentes componentes identificados e válvulas (representadas por T) .....	32
Figura 3.9: Fluxograma da realização da experiência a pressão atmosférica. Etapas gerais à esquerda e passos intermédios à direita .....	33

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Variação do tempo e profundidade de fusão com diferentes densidades energéticas do laser, com 50 pulsos (medição através de LASERMELT) .....	18
Tabela 2.2: Variação da profundidade de junção e concentração de dopante na junção (Boro) com o tempo de fusão, com 50 pulsos (medição através de SIMS) .....	19
Tabela 2.3: Variação da resistência superficial consoante o tempo de fusão e número de pulsos do laser (medição através do método <i>4-point probe</i> ) .....	20
Tabela 2.4: Variação da profundidade de junção, resistência superficial e concentração de dopante com o número de pulsos do laser, com uma duração de pulso de 30 ns (medição através de SIMS) .	20
Tabela 2.5: Variação da resistência superficial com a densidade energética do laser (valor relativo ao limite de fusão), com 50 injeções de dopante seguido de pulso (medição através do método <i>4-point probe</i> ) .....	21

# 1. Introdução

A transição energética atualmente em curso, com a substituição de centrais de recursos fósseis, poluentes e finitos, por fontes de geração renovável, é fundamental do ponto de vista ambiental e social, mas também tem de ser economicamente viável. Além do consumo atual de energia é necessário ter em conta, também, o aumento expectável do consumo nos próximos anos. Segundo a Agência Internacional de Energia, quase 25% do aumento de consumo registado em 2018 foi abastecido por fontes de energias renováveis, apenas atrás do gás natural, que abasteceu mais de 43% dessas necessidades acrescidas. Relativamente ao consumo de eletricidade global, a subida foi de 4% em 2018, elevando o valor total de energia elétrica consumida para mais de 23.000 TWh, representando quase 20% do consumo de energia mundial[1]. A descarbonização parcial, a médio prazo, e total, a longo prazo, apenas poderá ser possível com uma agregação de diferentes fontes de geração de energia renovável, sistemas de armazenamento de energia e com uma eficiência energética altamente otimizada. A tecnologia fotovoltaica destaca-se pelos seus baixos custos de produção, grande margem de progressão e possibilidade de instalação em pequena escala, para consumo local e aplicação em micro-redes.

O limite teórico de eficiência de uma célula fotovoltaica foi apresentado pela primeira vez em 1961 e é conhecido pelo limite de Shockley-Queisser, que determina um rendimento máximo de 30% para um hiato de banda (daqui em diante denominado por *bandgap*) de 1,1 eletrão-Volt (daqui em diante, denominado por eV)[2]. Este limite sobe para um máximo de 33,77% quando o *bandgap* é de 1,34 eV[3]. Por fim, uma reavaliação do limite estabelece que o rendimento máximo teórico é de 29,43%, para uma célula de silício não dopada, de 110  $\mu\text{m}$  de espessura.[4]

A geração de energia elétrica através da luz solar tem como base o efeito fotovoltaico, descoberto em 1839 pelo cientista francês Edmond Becquerel. Este efeito é um fenómeno físico e químico, em que a exposição de um material à luz gera uma corrente, através da absorção de um fóton e excitação de um eletrão, separando-o do átomo, e uma tensão, resultado da separação das cargas.

Uma célula fotovoltaica é definida como um dispositivo cujas características elétricas, como a corrente e tensão, variam com a exposição à luz. O desempenho de uma célula pode ser avaliado tanto pela sua eficiência como pelo seu fator de forma (daqui em diante designado *fill factor*, FF), que relaciona os valores de corrente em curto circuito,  $I_{cc}$ , e tensão de circuito aberto,  $V_{ca}$ , com os valores de corrente e tensão no ponto de máxima potência,  $I_{mp}$  e  $V_{mp}$ , respetivamente (figura 1.1).

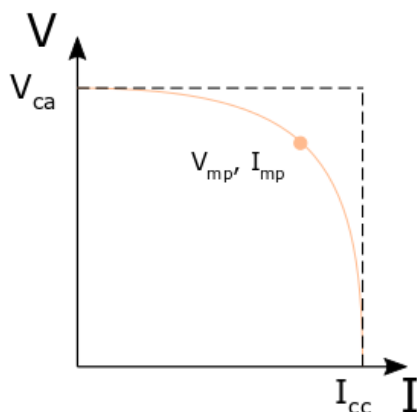
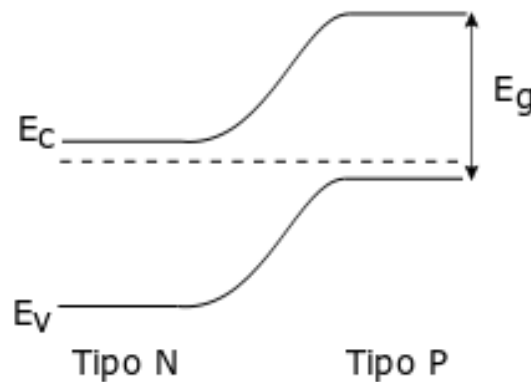


Figura 1.1: Curva IV típica de uma célula fotovoltaica, com o ponto de potência máxima assinalado

Os primeiros são os valores máximos teóricos da célula (mas em que não existe geração de energia porque ou a corrente ou a tensão têm valor igual a 0), os segundos corresponde à corrente e tensão quando a potência é máxima. Quanto mais próximo o valor de tensão e corrente de máxima potência estiverem dos respectivos valores de tensão de circuito aberto e de corrente de curto-circuito, maior será o valor de *fill factor*, sendo esta uma célula de melhor qualidade.

Para ocorrer a geração de corrente elétrica numa célula fotovoltaica é necessário que seja absorvido um fóton com energia suficiente para libertar o eletrão, fazendo com que este salte da banda de valência para a banda de condução (figura 1.2,  $E_g$ ). A energia mínima necessária designa-se por *bandgap*, sendo esse valor distinto para diferentes materiais. Na figura 1.2 está representada uma junção n-p e, a tracejado, encontra-se o Nível de Fermi, sendo este um nível hipotético de energia de um eletrão, em que haveria 50% de probabilidade de este nível estar ocupado em qualquer momento. Qualquer fóton com energia acima do *bandgap* promove a excitação do eletrão, sendo a energia extra perdida para processos como a termalização, aumentando a temperatura da célula. Por sua vez, fótons com energia abaixo do *bandgap* não são absorvidos.



**Figura 1.2:** Diagrama de bandas simplificado de uma célula fotovoltaica, na região de junção n-p, com o nível de Fermi representado a tracejado. As bandas de condução e valência encontram-se representadas por  $E_c$  e  $E_v$ , respetivamente

De forma a melhorar a eficiência das células, estas são alteradas num processo denominado dopagem, em que são introduzidos outros elementos no material, com diferentes números de eletrões na banda de valência. No exemplo do silício, dois dopantes muito comuns são o fósforo e o boro (figura 1.3). Desta forma, na estrutura atômica do silício haverá eletrões a mais, no caso de dopagem de fósforo, ou a menos, no caso de dopagem de boro, uma vez que têm 5 e 3 eletrões na banda de valência, respetivamente, face aos 4 eletrões presentes no silício. Desta forma, forma-se uma junção como a que se verifica na figura 1.2, aproximando o nível de Fermi das bandas de valência ou de condução, aumentando a condutividade da célula, uma vez que tanto o excesso de cargas como a falta delas, designado de buracos, facilita a deslocação dos eletrões. O nível de Fermi ( $E_F$ ) pode ser calculado através da equação 1.1 (no caso de dopagem do tipo n), com  $E_i$  sendo o nível de Fermi intrínseco (1,12 eV para o caso do silício),  $k$  a representar a constante de Boltzmann ( $8,61 \times 10^{-5}$  eV/K),  $T$  corresponde à temperatura em Kelvin,  $n_0$  sendo a concentração de buracos e  $n_i$  a concentração intrínseca.

$$E_F - E_i = k \times T \times \ln\left(\frac{n_0}{n_i}\right) \quad [1.1]$$

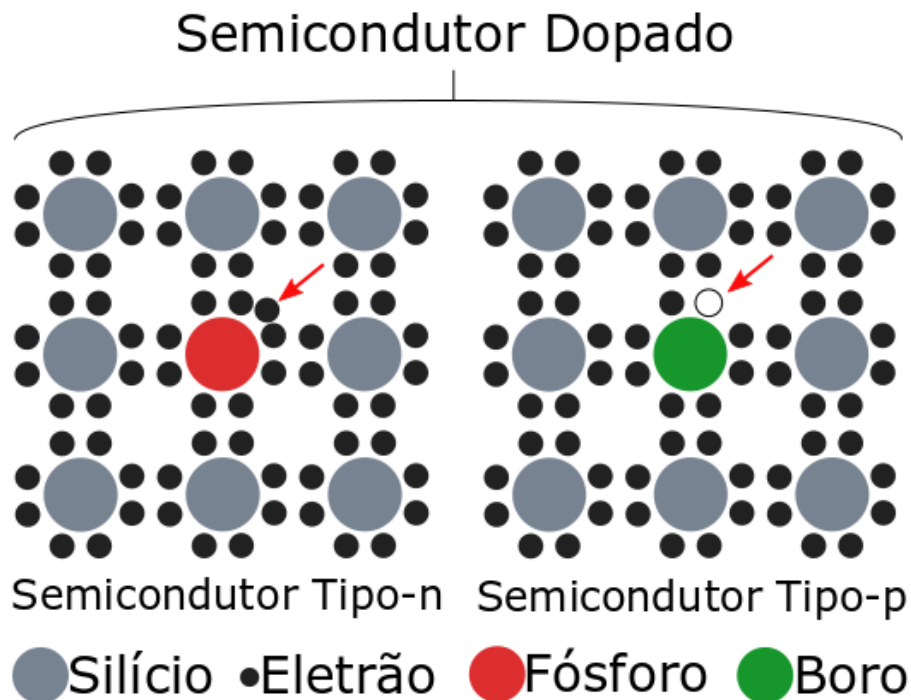


Figura 1.3: Exemplo de um semicondutor dopado do tipo-n, com fósforo e um elétron extra à sua volta assinalado com a seta vermelha (à esquerda) e do tipo p, com boro e um elétron em falta à sua volta assinalado a branco com a seta vermelha (à direita)

O estudo do espectro solar (representado na figura 1.4) permite verificar que a radiação solar é composta por um maior fluxo de fótons na região infravermelha, embora estes apresentem níveis de energia mais baixos que a radiação visível e ultravioleta. Esse elevado número de fótons é o fator responsável para que, segundo Rühle, a eficiência máxima de uma célula fotovoltaica seja para um *bandgap* de 1,34 eV.

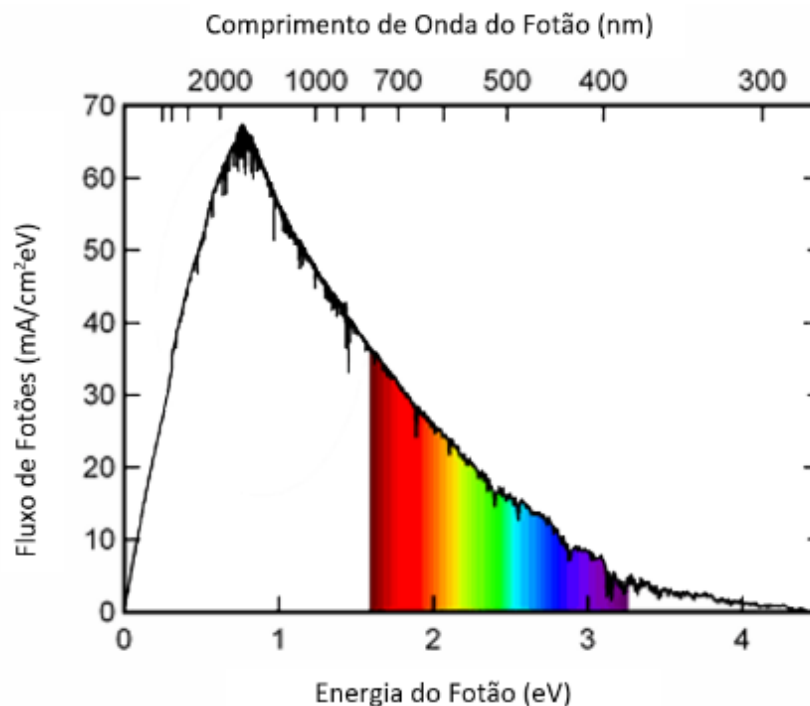
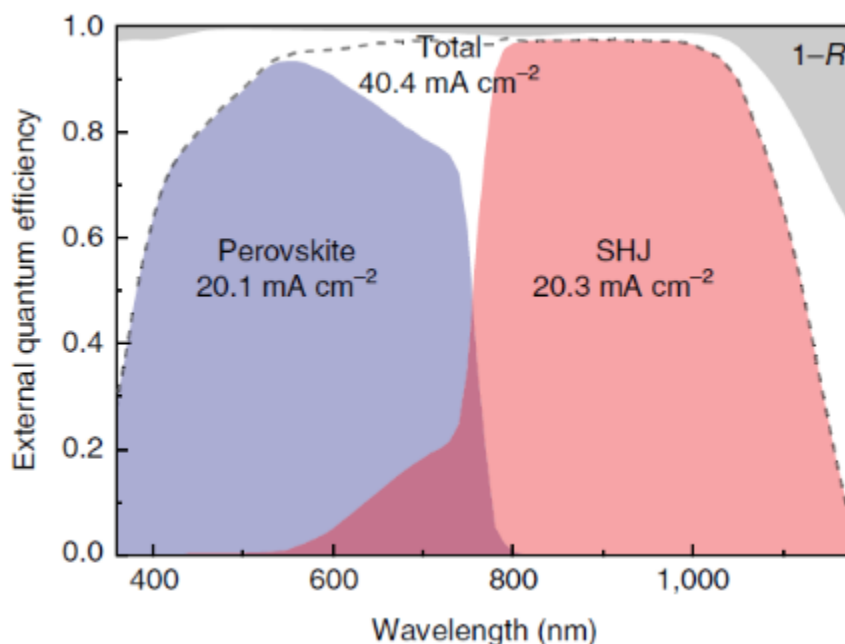


Figura 1.4: Espectro solar AM0, relacionando o fluxo de fótons com a sua energia e respetivo comprimento de onda (adaptado de Gueymard et al. [5])

O material mais popular para a composição de uma célula solar é o silício, que possui altos rendimentos de conversão na região infravermelha do espectro solar, uma vez que tem um *bandgap* de 1,12 eV. O silício pode apresentar-se com diferentes cristalinidades, o que tem um impacto direto no seu custo de produção e eficiência da célula solar. Para além do silício existem outros materiais que podem compor uma célula, de forma a oferecer uma alternativa no mercado ou com outros fins, como utilizações aeroespaciais. O CIGS (*Copper-Indium-Gallium-Selenide*) é um material com elevado coeficiente de absorção e pode ser produzido na forma de filmes finos, embora o custo do índio seja uma preocupação, no caso do aumento de procura acentuada[6]. O Telurieto de Cádmio (CdTe) é um material policristalino de filme fino, também com elevada absorção, e pode ser produzido a baixo custo, podendo ainda ser alterado com mistura de mercúrio ou zinco. As células de Arseneto de Gálio (GaAs) são bastante utilizadas para aplicações aeroespaciais, uma vez que possuem alta resistência a dano de radiação e a sua eficiência não é afetada por temperatura, mas o custo é muito elevado e o Arsénio é um elemento tóxico. Outro elemento que surgiu recentemente na indústria fotovoltaica é a Perovskita, um haleto orgânico-inorgânico de chumbo ou estanho, cuja eficiência aumentou dos 14% para os 24% desde 2013 até 2019. É possível manipular a fabricação deste material consoante as necessidades desejadas, podendo-se ajustar o *bandgap* de forma a otimizar a célula, enquanto absorve radiação com alto rendimento na região visível do espectro.

Com as células mais viáveis, c-Si (silício cristalino), a atingirem valores próximos do limite teórico de rendimento com custos bastante baixos, a progressão da tecnologia fotovoltaica poderá ocorrer através da fabricação de células *tandem*, que, ao juntar duas células com diferentes *bandgaps*, absorvem diferentes partes do espectro onde a sua eficiência é mais elevada, podendo atingir rendimentos teóricos superiores ao limite de Shockley-Queisser. Uma multi-junção de infinitas camadas poderia, teoricamente, atingir uma eficiência de 86,8% [7], embora seja uma solução claramente impossível pois, quanto maior o número de camadas, mais difícil é a sua produção, maior é o seu custo e mais instável é a célula. Uma boa alternativa passa pela fabricação de células tandem de apenas duas camadas, em que cada uma absorva a parte do espectro solar na qual tem maior eficiência. Este tipo de células podem atingir eficiência teóricas de 46% [8]. Uma das formas de fabricar uma célula tandem é através da sobreposição de duas células individuais numa arquitetura monolítica, em que a célula do topo é fabricada diretamente sobre a célula de base. Para tal, é necessário a fabricação de uma camada que as une eletricamente, sendo uma das alternativas à maioritariamente utilizada camada de recombinação - a junção de túnel. Esta precisa de ter baixa refletividade e valores residuais de absorção parasita.

Uma combinação do silício com a perovskita é vista, atualmente, como uma solução promissora para o futuro da tecnologia fotovoltaica. Aproveitando o baixo custo e alto nível de desenvolvimento das células de silício para a célula de base e juntando-a com uma célula com alto rendimento na região visível do espectro solar (uma vez que a perovskita apresenta-se, normalmente, com um *bandgap* na ordem dos 1,7 eV) que possui alta transparência à região infravermelha, é possível obter eficiências muito elevadas. Na figura 1.5 encontra-se representada a variação da eficiência quântica externa, EQE, (que representa o aproveitamento da luz incidente) de uma célula tandem consoante o comprimento de onda da radiação incidente, verificando-se uma quase perfeita combinação das duas sub-células, com pouca sobreposição na absorção da luz ao longo do espectro solar.



**Figura 1.5:** EQE de uma célula tandem de 4 terminais composta por Perovskita (a azul) e Silício de Heterojunção (a vermelho), como células de topo e base, respetivamente, em que se demonstra a complementaridade das duas (adaptado de Sahli et al [9])

## 1.1. Objetivos

Os objetivos desta dissertação estão em linha com os do projeto em que esta se insere, tendo em consideração que este trabalho coincide com o início do projeto. Sendo a finalidade desse a produção de junções de túnel através de um processo escalável e de baixo custo, nesta dissertação os objetivos são, numa fase inicial, a pesquisa bibliográfica sobre células *tandem*, junções de túnel e métodos de fabrico já utilizados, e, na fase seguinte, a seleção e projeção de um desses métodos para aplicação, definindo as condições e materiais necessários.

## 1.2. Estruturação da Dissertação

Para além deste capítulo, esta dissertação será dividida em três capítulos principais: Estado da Arte, Metodologia e Considerações Finais.

O primeiro destes três estará dividido em cinco subcapítulos, que terá compilada informação de interesse pesquisada no âmbito deste trabalho, sobre a tecnologia fotovoltaica e, mais especificamente, sobre células tandem, a sua formação e a dos seus componentes, como a junção de túnel. Será dado, neste subcapítulo, mais atenção à técnica GILD e os parâmetros do laser utilizados noutros trabalhos semelhantes. Serão ainda enumeradas e explicadas diversas técnicas de caracterização de junções de túnel, divididas entre caracterizações elétricas e físicas.

No capítulo da Metodologia estará descrita, de forma geral, a técnica GILD a aplicar e o equipamento, com especial foco em diferentes sensores de pressão e na bomba peristáltica. Estará



também reunida informação sobre o dopante a utilizar, com alguns detalhes sobre o perigo de utilização deste componente e as precauções ao fazê-lo. De seguida, será explicado em detalhe as diferenças entre a realização da experiência em dois ambientes diferentes, baixa pressão e pressão atmosférica. Este capítulo culminará numa explicação em como os possíveis resultados da experiência, as junções de túnel, podem ser testadas, de forma a verificar a eficácia da realização da técnica GILD.

Por fim, o último capítulo será composto pelas considerações finais, onde serão partilhadas as ideias sobre a técnica escolhida, as suas vantagens sobre outro tipo de técnicas ou sobre a sua realização noutros parâmetros (pressão, temperatura e outros). Será feita também uma análise crítica à utilização do laser previsto (infravermelhos). Será neste espaço que também ficam ideias para uma futura otimização da experiência realizada, seja para a realização do procedimento GILD ou outros com o mesmo objetivo final.

## 2. Estado da Arte

Neste capítulo pretende-se fazer uma apresentação dos temas pesquisados, desde uma breve história do silício e perovskita, informação sobre os diferentes tipos de células fotovoltaicas e das células *tandem*, e como opera, em detalhe, uma junção de túnel. Relativamente a esta última, serão descritos os diferentes métodos para a sua deposição e dopagem, com especial foco no método GILD e características do laser. O estado da arte acabará com a enumeração, e explicação generalizada, das diferentes técnicas de caracterização do silício.

### 2.1. Tecnologia Fotovoltaica: Silício e Perovskita

A tecnologia fotovoltaica dominante no mercado global é, atualmente, o silício cristalino que, mesmo não sendo a célula mais eficiente, tem uma relação de qualidade preço que supera todas as outras opções. Com um *bandgap* ideal para a banda do infravermelho, de 1,12 eV, estas células possuem um rendimento teórico máximo, limitado pela recombinação de Auger, de 29,4%. A eficiência das células de silício já apresenta valores perto dos 25% desde o fim do século XX e encontra-se, atualmente, pouco acima dos 26%, notando-se um aumento muito discreto nas últimas duas décadas, uma vez que a margem de progressão existente é cada vez menor.

Em termos de estrutura atómica, o silício pode ser amorfo, multicristalino ou monocristalino, com o rendimento e custo de produção a escalar nessa mesma ordem. A partir das diferentes cristalinidades podem ser fabricadas diferentes células, como as de homojunção, de heterojunção ou de contactos traseiros interdigitados.

As células que dominam cerca de 90% do mercado atual são as de homojunção de silício cristalino[10] (figura 2.1), com rendimentos próximos de 20%. São as mais baratas e simples de fabricar, uma vez que têm a arquitetura mais simples com apenas duas camadas de silício, camada emissora altamente dopada contrariamente ao bloco da célula, normalmente multicristalino ou monocristalino.

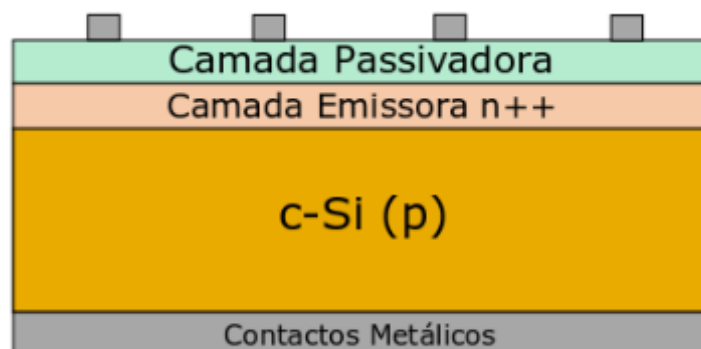
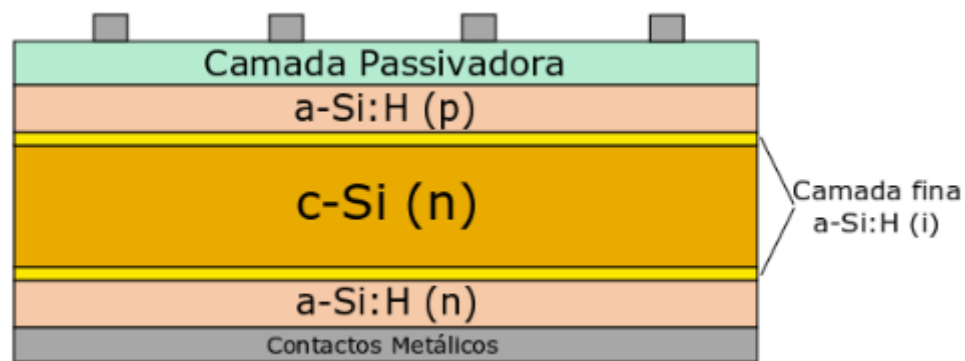


Figura 2.1: Exemplo de uma célula de silício de homojunção

As células de heterojunção são compostas por diferentes cristalinidades como, por exemplo, uma camada de silício monocristalino fechada entre duas camadas de silício amorfo que, com a sua

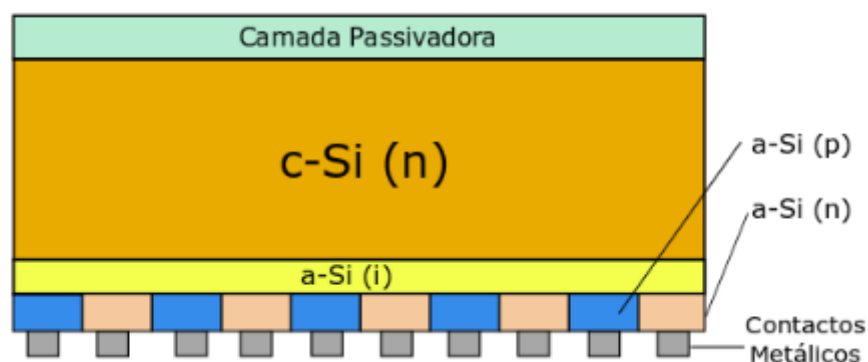
excelente passividade, levam a uma tensão de circuito aberto muito elevada. O objetivo principal destas células é a redução da elevada recombinação nos contactos dos terminais com o silício cristalino.[11] Mais recentemente têm sido estudadas camadas para substituir o silício amorfo de forma a reduzir a absorção parasita. Assim, estas células conseguem atingir rendimentos superiores às de homojunção, mas também com custos mais elevados.

Uma célula de heterojunção de silício típica (figura 2.2) possui uma camada passivante entre os terminais de topo e o silício, seguindo-se as camadas de silício amorfo (dopada e intrínseca) e a camada de silício cristalina. Neste caso, sendo esta célula dopada do tipo n, a camada de silício amorfo de topo tem de ser dopada do tipo p e a de base do tipo n, de forma a existir um caminho claro para as cargas geradas, diminuindo as perdas por recombinação. No caso de o silício cristalino ser do tipo p, a ordem da dopagem estaria invertida.



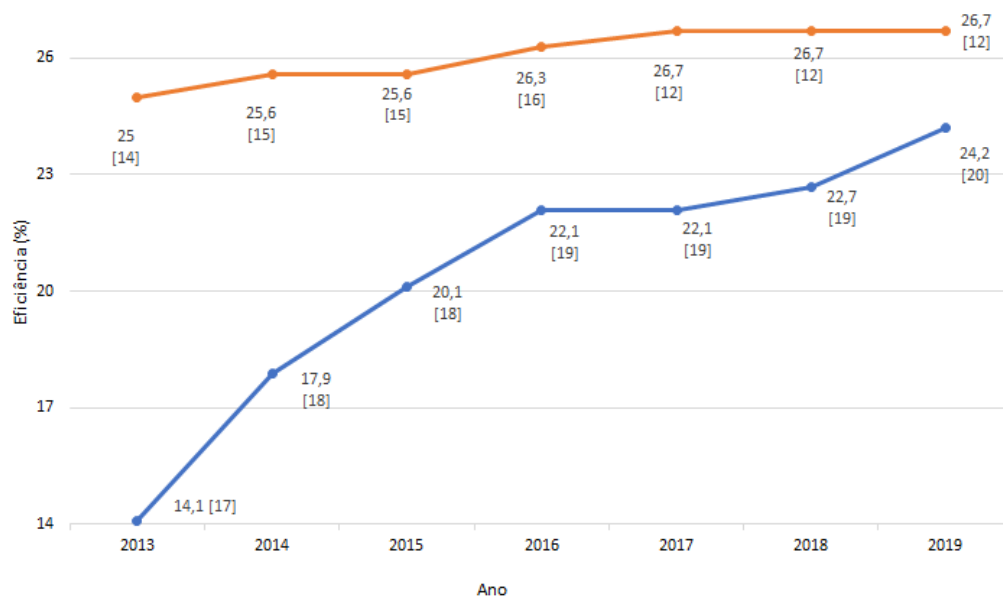
**Figura 2.2: Exemplo de uma célula de silício de heterojunção**

As células com contactos traseiros interdigitados (figura 2.3) são consideradas as células do futuro, em que é retirado da sua arquitetura o eléctrodo frontal da célula, colocando-o na traseira da mesma. Assim, o aproveitamento da luz incidente é amplificado pelo aumento da área exposta por eliminação do sombreamento provocado pelos eléctrodos. As cargas são separadas na traseira da célula, através dos filamentos de silício tipo p e tipo n que se encontram colocados numa estrutura interdigitada. Podem ser compostas por células de homojunção ou heterojunção de silício, tendo estas últimas já atingido uma eficiência de 26,3 %. [12]



**Figura 2.3: Célula de heterojunção de contactos interdigitados**

Um dos maiores desenvolvimentos do século XXI na indústria fotovoltaica é o crescimento acelerado de eficiência da perovskita, um haleto de chumbo orgânico-inorgânico, que evoluiu em tempo recorde (cerca de 15 anos) dos 3% para valores superiores a 20% (figura 2.4)[13]. Este aumento de eficiência num curto espaço de tempo é notável, principalmente quando para o silício foram necessários 30 anos para passar dos 12% até aos 25%, sendo necessário, no entanto, ter em consideração que muitos dos avanços científicos e resultados obtidos ao longo da pesquisa da tecnologia de silício, como as formas de deposição e dopagem, são aplicadas para este caso, bem como o investimento e número de pessoas a trabalhar na área ser superior. Além da alta eficiência, a perovskita tem um custo de fabricação reduzido e a sua espessura é na ordem dos nanómetros, uma escala 1000 vezes inferior à espessura normal das células de silício, resultando numa quantidade de material necessária substancialmente inferior. Outra grande vantagem é que o *bandgap* é bastante ajustável (entre 1,6 e 2,3 eV), sendo assim vista, não só como uma possível futura célula fotovoltaica simples, também como uma solução em células *tandem*, seja com outros materiais como células inferiores (silício ou CIGS) ou mesmo com outras camadas de perovskita, com diferentes *bandgaps*. O problema a ultrapassar neste momento é a estabilidade do material, que não apresenta a durabilidade que as células de silício habituaram o mercado, podendo facilmente degradar-se e criar soluções tóxicas devido à alta presença de chumbo.



**Figura 2.4: Evolução das Eficiências de Células de Silício (laranja) e Perovskita (azul) entre 2013 e 2019, com as respetivas referências (anexo 1). Diferentes eficiências com a mesma referência devem-se a revisões do trabalho ou da eficiência da mesma célula**

## 2.2. Células de Dupla Junção

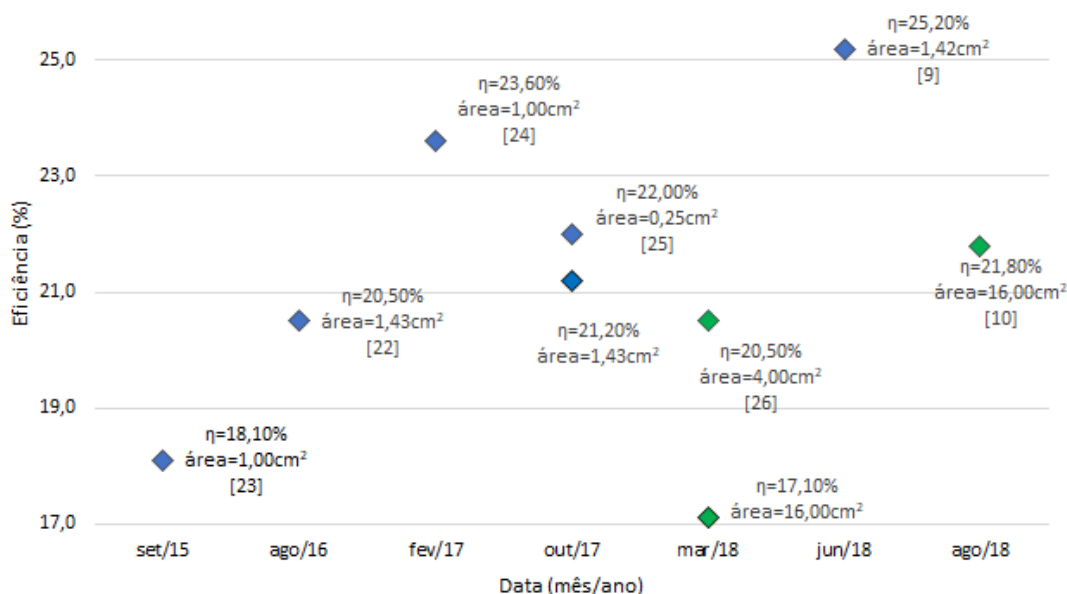
As células *tandem* são, de forma muito simplificada, o empilhamento de duas ou mais células fotovoltaicas. A vantagem desta combinação é o aproveitamento otimizado da luz incidente, tendo na parte inferior da célula, uma sub-célula composta por um material com *bandgap* mais reduzido (como o silício ou CIGS) e, na parte superior da célula, uma sub-célula com material com *bandgap*

superior (como a perovskita). O silício possui altas eficiências na região infravermelha do espectro solar, baixando abruptamente na região do visível e, pelo outro lado, a perovskita tem o seu maior rendimento na região visível do espectro. Assim, existe um maior aproveitamento do espectro solar, reduzindo perdas por termalização, que por sua vez podem resultar num aumento de eficiência da célula de silício, uma vez que o rendimento de uma célula de silício reduz com o aumento da temperatura.

Estas células *tandem* podem ser fabricadas de três formas distintas[21]: arquitetura monolítica, empilhamento mecânico[22] ou divisão espectral. Na primeira, a célula superior é fabricada diretamente sobre a célula inferior, com uma camada no meio, como, por exemplo, uma junção de túnel, a fazer a ligação entre as duas células. O empilhamento mecânico resulta da junção de duas células fabricadas em separado e colocadas uma sobre a outra. Por fim, a técnica de divisão espectral é conseguida pela gestão cuidadosa da incidência luminosa, com métodos de seguimento solar muito precisos, em que as células se encontram afastadas e a luz é separada para cada célula, através de refração e reflexão parcial.

A maior diferença entre as arquiteturas é o número de terminais: 2 terminais na arquitetura monolítica e 4 no caso do empilhamento mecânico e da divisão espectral. A necessidade de 4 terminais no empilhamento mecânico requer que, entre as duas células, existam duas camadas com contactos metálicos transparentes, mas com espessura suficiente para uma eficiente condução elétrica, o que leva a uma elevada absorção parasita. Não existindo uma camada de ligação entre as duas células também se observam perdas de eficiência devido a fenómenos óticos. A maior vantagem desta arquitetura é o facto de não haver necessidade de igualar a corrente gerada em cada célula, não sendo o rendimento restringido pela célula com a pior performance. Por sua vez, uma célula com divisão espectral, além de ter uma fabricação muito complexa, é quase impossível aplicar à grande escala, necessitando de funcionar com concentração da luz solar. Por fim, a arquitetura monolítica retira da sua estrutura os dois terminais intermédios e adiciona uma camada intermédia, podendo esta ser uma junção de túnel ou uma camada de recombinação, provocando uma menor absorção parasita, reflexão de luz ou sombreamento, necessitando, contudo, de igualar a corrente gerada em cada célula.

O principal objetivo da indústria fotovoltaica é manter o baixo custo de fabricação, atingir eficiências acima de 30%, um cenário muito realista para células *tandem*, e uma longevidade destas células acima de 20 anos, de forma a que o investimento nesta tecnologia seja atrativo. Atualmente, o rendimento de células *tandem* com arquitetura monolítica já se encontra acima dos 20% para diferentes configurações, seja com células de silício de homojunção ou heterojunção (Figura 2.5). Os pontos que se encontram abaixo da linha são células iguais às que se encontram acima, mas com uma área superior (resultando numa eficiência menor devido, principalmente, a fenómenos de condutividade lateral).



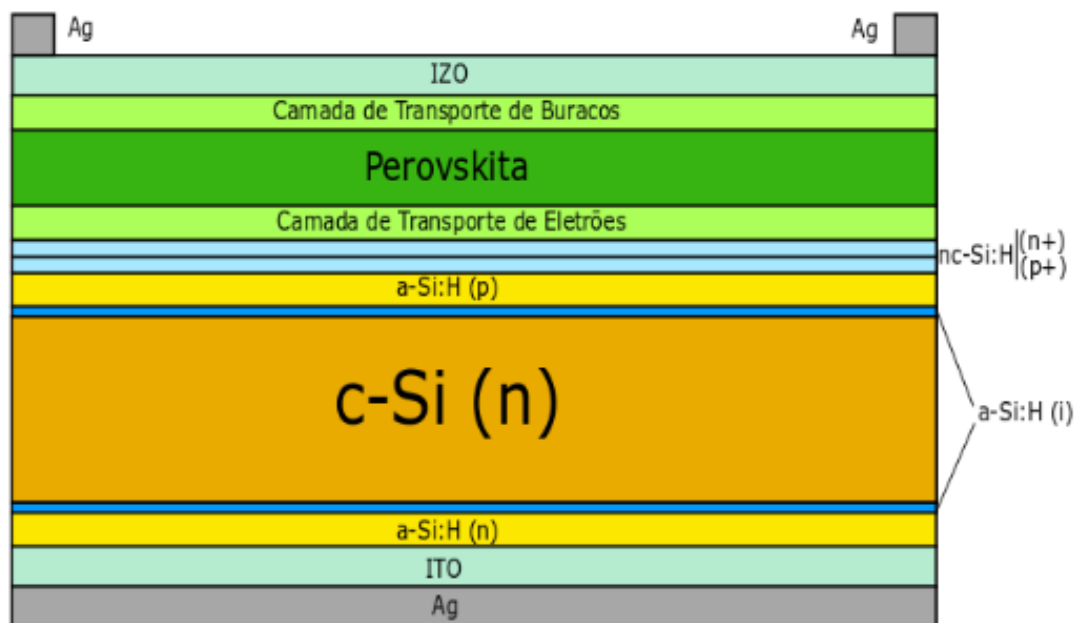
**Figura 2.5: Evolução das eficiências de células de dupla junção (com perovskita como célula de topo) com silício de homojunção (verde) e silício de heterojunção (azul), com as respectivas áreas e referências**

A primeira célula da figura 2.5, que apresenta uma eficiência de 18,1% [23], utiliza uma sub-célula de perovskita plana processada a baixa temperatura e uma camada de recombinação  $\text{SnO}_2$ . A célula seguinte, com uma eficiência de 20,5% [22], é composta por uma sub-célula de silício texturizada e uma camada de recombinação IZO. A célula que apresenta uma eficiência de 23,6% [24] utiliza, também, uma sub-célula de silício texturizada, tendo sido selecionada uma camada ITO de recombinação. Em outubro de 2017 [25], foi reportado num trabalho uma célula com uma eficiência de 22%, utilizando silício nanocristalino como junção de túnel, além de uma célula de silício texturizada. O maior rendimento registado, de 25,2%, corresponde a uma célula totalmente texturizada composta por uma heterojunção de silício e uma junção de túnel de silício nano cristalino [9]. A texturização de ambas as sub-células, tanto na traseira como na parte frontal de cada, reduz substancialmente as perdas óticas, mas aumenta a complexidade e custo de fabricação. Relativamente às células que utilizam uma homojunção de silício como sub-célula de base, foi utilizada uma camada  $\text{SnO}_2$  para transporte de eletrões e que funciona, simultaneamente, como camada de recombinação. É particularmente notável o aumento de eficiência registado neste grupo de células com um aumento dos 17,1% [26] para 21,8% [10], no espaço de 5 meses e para uma área considerável, de 16  $\text{cm}^2$  (tabela em anexo, anexo 2, faz uma compilação da interligação das células de topo e base e o processo de formação, de todas as células referidas).

Na figura 2.6 está representado um esquema geral de uma célula tandem com heterojunção de silício, utilizando perovskita como célula de topo. Os terminais são de prata (Ag), seguindo-se uma camada IZO (*Indium Zinc Oxide*), que é um material condutor e transparente que serve de ligação dos terminais com as células. A camada de perovskita está entre duas camadas de transporte, de buracos e eletrões, dependendo a ordem destas da dopagem da célula de silício. Como camada de transporte de buracos podem ser utilizados diferentes materiais, sendo o mais comum o Spiro-Ometad<sup>1</sup>, embora seja dispendioso e tenha várias desvantagens do ponto de vista ótico, estando já a ser estudadas

<sup>1</sup> Fórmula química: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene

alternativas como ftalocianina de cobre ou zinco[27]. Depois da perovskita encontra-se uma camada de transporte de elétrons, podendo ser composta por  $\text{SnO}_2$ . Para unir as duas células é utilizada uma junção de túnel composta por 2 camadas ultrafinas de silício nanocristalino, altamente dopadas do tipo n e tipo p, respectivamente. A utilização deste material como junção resultou, em alguns trabalhos, num aumento da resistência de *shunt* e na diminuição da condutividade lateral, sendo este último um dos fenómenos que reduz eficiência das células tandem. De seguida segue-se uma célula de heterojunção de silício como já foi representada anteriormente. Entre a célula e os terminais costuma ainda existir uma camada intermédia TCO (*Transparent Conductive Oxide*), como uma camada ITO (*Indium Tin Oxide*), uma camada com elevada condutividade e transparente, semelhante à camada IZO utilizada anteriormente. Em certos trabalhos, as camadas de transporte são compostas pela agregação de diferentes materiais, não estando isso representado no esquema. A camada  $\text{C}_{60}$  pode ser utilizada como transporte de elétrons ou agregada às camadas LiF e/ou  $\text{SnO}_2$  para essa função. Tal também pode ocorrer na camada de transporte de buracos ou nos elétrodos, onde pode ser adicionada uma fina camada  $\text{MoO}_x$ , entre o IZO e a perovskita, por exemplo.

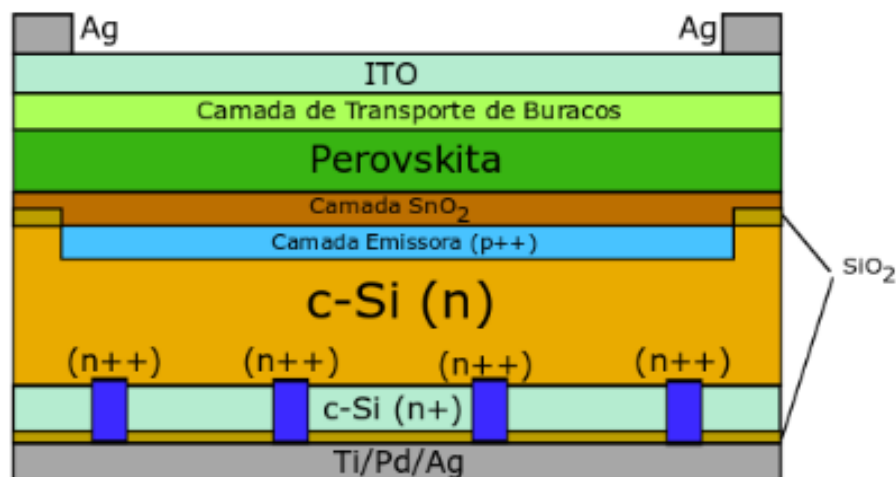


**Figura 2.6: Exemplo de uma célula tandem de perovskita e silício de heterojunção, com uma junção de túnel composta por duas camadas de silício nanocristalino**

As células de dupla junção com homojunção de silício, embora apresentem rendimentos inferiores, apresentam-se, atualmente, mais qualificadas para aplicação à grande escala, uma vez que apresentam eficiências consideráveis para áreas substancialmente superiores às células *tandem* com heterojunção de silício. Por norma, em células que utilizam homojunção de silício são utilizadas uma camada de recombinação e uma camada emissora altamente dopada, para fazer a ligação entre as duas sub-células.

Na figura 2.7 encontra-se representada essa mesma célula *tandem*, que utiliza uma camada ITO como ligação aos terminais superiores, seguindo-se uma célula de perovskita, com a respetiva camada de transporte de buracos. Neste caso não existe uma camada dedicada ao transporte de elétrons porque a camada  $\text{SnO}_2$  faz o trabalho duplo de camada de recombinação e transporte de cargas, por efeito de túnel, fenómeno que ocorre com a camada emissora tipo  $p^{++}$  que se segue. A

camada  $\text{SiO}_2$  superior, representada na figura, forma-se a todo o comprimento sobre a camada emissora de forma inevitável, consequência de um tratamento UVO (Ultra Violet Ozone) no silício antes da deposição da camada  $\text{SnO}_2$ , de forma a existir uma boa aderência (*wettability*). Mesmo criando uma barreira energética, a camada  $\text{SiO}_2$  é tão fina (aproximadamente 1,5 nm) que o transporte de eletrões é realizado por efeito de túnel sem constrangimentos. Os contactos traseiros são compostos por um conjunto de três elementos, porque existe uma melhor aderência à célula: titânio, paládio e prata. Como no caso anterior, existem camadas intermédias que não estão representadas no exemplo da figura 2.7, como a camada anti refletora ou uma camada de ligação entre as camadas ITO e de transporte de buracos (por exemplo  $\text{MoO}_3$ ).



**Figura 2.7: Exemplo de uma célula tandem de perovskita e silício de heterojunção, com uma camada de recombinação ( $\text{SnO}_2$ ) e uma camada emissora entre a célula superior e inferior**

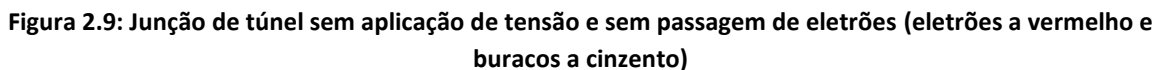
Alguns dos trabalhos em que estes tipos de células foram fabricados sugerem alterações à estrutura, seja do ponto de vista ótico ou de alteração do *bandgap* da perovskita, com vista a atingir rendimentos superiores, aproximando-se dos 30%.

### 2.3. Junções de Túnel

Uma junção de túnel, também conhecida por *Esaki Diode*, é um tipo de díodo semiconductor que tem resistência negativa (uma propriedade de alguns circuitos elétricos em que o aumento de tensão resulta numa redução da corrente) através do efeito de túnel. Uma junção de túnel é o resultado da sobreposição de duas camadas ultrafinas de um semiconductor, com espessura na ordem dos nanómetros, com altos níveis de dopagem de tipos contrários. A elevada concentração de dopantes de tipo p e tipo n em cada camada resulta na quebra no diagrama de bandas onde a banda de condução no lado dopado n fica alinhada com a banda de valência do lado dopado p. Isto resulta na ocorrência do efeito de túnel, um fenómeno possível ao nível quântico, em que o eletrão aparece do outro lado da barreira. Isto é possível porque o eletrão não é uma partícula que se desloca de forma contínua, mas, por sua vez, tem uma certa probabilidade de aparecer num local à volta da sua posição inicial. Sendo a junção muito fina e o nível de energia igual, o eletrão não necessita de ganhar ou



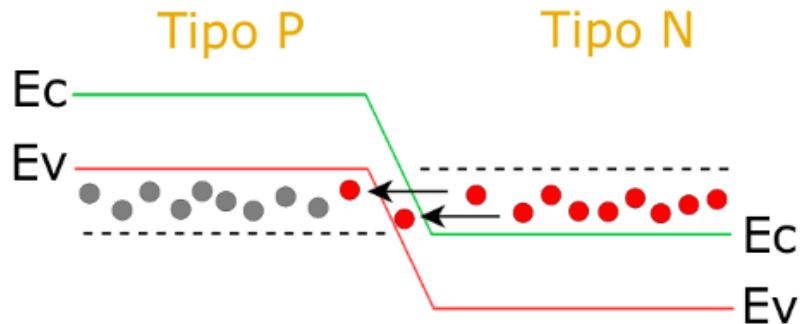
Na figura 2.9 vemos uma junção onde não existe tensão aplicada nem passagem de elétrons entre as bandas de valência e condução, uma vez que a elevada dopagem existente mantém as duas bandas desalinhadas e as cargas não têm energia suficiente, nem está a ser providenciada, de forma a que consigam continuar o caminho pela banda de condução.



The diagram illustrates the energy levels for two types of materials, Tipo P and Tipo N. On the left, Tipo P shows a valence band (Ev) and a conduction band (Ec). A red dot represents an electron in the valence band. On the right, Tipo N shows a conduction band (Ec) and a valence band (Ev). A red dot represents an electron in the conduction band. A black arrow points from the red dot in the Tipo P valence band to the red dot in the Tipo N conduction band, indicating the movement of an electron across the junction.

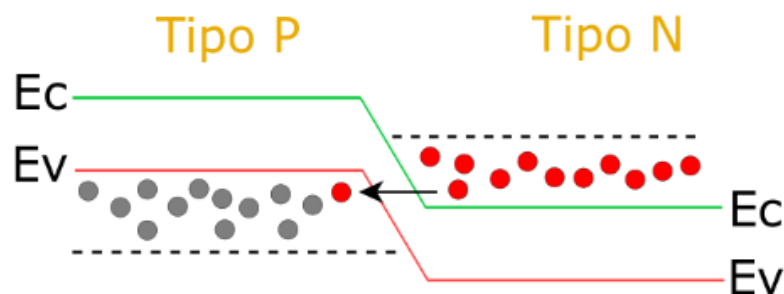
14

Quando a tensão aplicada aumenta ligeiramente, as bandas de valência e de condução dopadas ficam alinhadas, existindo uma passagem máxima de elétrons por efeito de túnel que resulta, consequentemente, numa corrente elétrica máxima (figura 2.11), sendo este o modo perfeito de operação da junção.



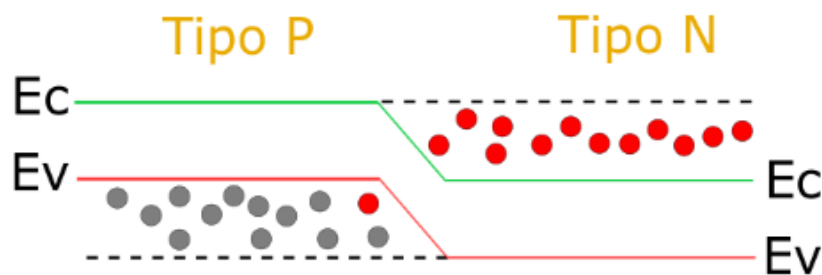
**Figura 2.11: Junção de túnel com aplicação de tensão, com as bandas alinhadas e uma corrente por efeito de túnel máxima. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (elétrons a vermelho e buracos a cinzento)**

Se a tensão aplicada aumentar demasiado verifica-se, novamente, o desalinhamento das bandas, reduzindo a passagem de elétrons e, consequentemente, a corrente elétrica. É neste ponto que se verifica a resistência negativa da junção de túnel, em que o aumento da tensão resulta numa diminuição da corrente (figura 2.12).



**Figura 2.12: Junção de túnel com aplicação de tensão acima do ideal, com uma redução da corrente por efeito de túnel. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (elétrons a vermelho e buracos a cinzento)**

Por fim, se a tensão aplicada for aumentada substancialmente a corrente por efeito de túnel reduz-se a zero. Neste ponto verifica-se o desalinhamento completo das bandas de condução e valência e a junção começa a operar como uma junção normal, em que a corrente que se verifica existe pela passagem dos elétrons por condução (figura 2.13). Esta situação não se pretende numa célula tandem, uma vez que desta forma não existe a passagem de corrente entre a célula de topo e a célula de base, impedindo que os elétrons cheguem aos terminais, não havendo a geração de energia na célula fotovoltaica.



**Figura 2.13: Junção de túnel com uma aplicação de tensão que resulta na passagem de elétrons por condução. Tensão aplicada equivale à separação dos níveis de Fermi (elétrons a vermelho e buracos a cinzento)**

Como já referido anteriormente, na arquitetura de uma célula tandem monolítica é necessária uma camada intermédia entre a célula de topo e a de base. Sem esta camada, a camada do tipo n (ou p) da célula superior estaria em contacto direto com a camada do tipo p (ou n) da célula inferior. Desta forma, existiria uma junção n-p (ou p-n) com direções opostas, que provocaria uma diminuição da corrente gerada, através da separação das cargas.

Na junção, com o alinhamento das bandas não existe uma diferença de tensão, resultando numa resistência nula, o que por sua vez proporciona uma densidade de corrente máxima. A baixa espessura da junção garante que a absorção parasita seja mínima, não afetando significativamente o rendimento da célula inferior.

Em células *tandem* que utilizam como base silício de heterojunção, com perovskita como célula de topo, pode ser utilizada uma junção de túnel de silício nanocristalino altamente dopada, pois tem melhor aderência à camada de transporte de cargas positivas (comparativamente com uma camada ITO), normalmente a Spiro-TTB, e baixa condutividade lateral.[9] Também tem a vantagem de absorver menos radiação na região do infravermelho (comprimentos de onda superiores a 800 nm) do que as camadas de recombinação ITO (*Indium Tin Oxide*), resultando numa maior eficiência da célula de base. A formação da camada de silício nanocristalino é feita, normalmente, com recurso à técnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), com temperaturas inferiores a 200°C, o que é ótimo quando se trabalha com células inferiores que tenham uma camada de silício amorfo.[9][25]

## 2.4. Métodos de Fabricação de Junções de Túnel

Como já antes mencionado, uma junção de túnel tem de ser altamente dopada, tanto do tipo p como do tipo n, denominando-se como degenerativa devido ao facto do Nível de Fermi se encontrar ao nível da banda de condução ou de valência, de forma a que seja possível a ocorrência do efeito de túnel. A formação das junções de túnel pode ser obtida com diferentes processos, sendo os mais comuns a deposição por PECVD e por *Rapid Thermal Processing* (RTP), tanto sob a forma de *Rapid Thermal Diffusion* (RTD) como de *Proximity Rapid Thermal Diffusion* (P-RTD).

Através do processo PECVD é possível proceder a deposições de finas camadas dopadas de silício nanocristalino a baixas temperaturas, com a principal vantagem ser a de se poder usar uma célula de heterojunção de silício, uma vez que o silício amorfo não será danificado no processo. A deposição ocorre usando silano ( $\text{SiH}_4$ ) com alta diluição de hidrogénio e adicionando-se

trimetilborato ( $C_3H_9BO_3$ ) ou fosfina ( $PH_3$ ) à mistura, para camadas dopadas p ou n, respetivamente.[25] O processo de deposição de uma junção de túnel deste tipo recorrendo a esta técnica já foi integrado numa célula *tandem* de silício e perovskita, obtendo-se um rendimento de 25,2%. [9]

O P-RTD utiliza uma camada de silício previamente dopada (daqui em diante denominada *source wafer*) e a camada que será a junção de túnel no fim do processo (daqui em diante denominada *target wafer*). A *source wafer* é dopada previamente através da técnica *Spin-on Dopant* (SOD), em que uma solução de dopante é colocada sobre a *wafer* que está em rotação a alta velocidade (3000 rpm, durante 30s) de forma a espalhar-se uniformemente sobre o material, sendo posteriormente deixada a cozer a 200°C durante 10 minutos. Depois, a *source wafer* é colocada sobre a *target wafer*, apoiada em pequenos blocos com cerca de 300  $\mu m$  (de forma a espaçar as duas camadas, sendo estes, preferencialmente, de silício para evitar contaminação). De seguida, ambas as *wafers* são aquecidas num ambiente de azoto ( $N_2$ ) a pressão atmosférica, atingindo temperaturas entre os 900 e os 1000°C, de forma que o dopante se liberte da *source wafer* e se difunda para a *target wafer*. [28]

O RTD promove a difusão dos dopantes no *target wafer*, pelo aumento da temperatura. O dopante pode estar sobre a camada ou na atmosfera da câmara de aquecimento. No caso de estar sobre o semiconductor, é normalmente aplicado com recurso ao SOD para obter uma distribuição uniforme, sendo depois limpa a camada superficial com recurso a HF (ácido fluorídrico). [29]

Por fim, existem ainda outras técnicas de deposição e dopagem de junções de túnel que não são ideais para o propósito desta dissertação, uma vez que são métodos bastante caros e/ou não escaláveis facilmente. São exemplos disto a implantação iónica [30], em que iões são acelerados contra o sólido que se pretende dopar, penetrando e estabelecendo-se no semiconductor, e o *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) [31], no qual o semiconductor é depositado camada a camada a uma velocidade de deposição muito baixa.

### 2.5.1 Técnica GILD

Alguns dos processos acima referidos podem ser aplicados facilmente em larga escala (RTD e P-RTD) pois utilizam, por norma, lâmpadas de halogéneo como fonte de aquecimento. No entanto, estas fontes térmicas possuem tempos de aquecimento relativamente altos (na ordem dos segundos), limitando a quantidade de dopante que é possível introduzir em junções finas, bem como a profundidade de difusão. Além disso, todo o substrato é aquecido, resultando em possíveis problemas como a deformação do silício. [32] Outros processos podem utilizar lasers como fonte de aquecimento, em que estes incidem na junção, com uma certa potência, um número exato de pulsos e em curtos intervalos de tempo, numa atmosfera controlada com um gás neutro e dopante, como acontece na técnica *Gas Immersion Laser Doping* (GILD). [33][34][35] Com este processo é possível fabricar junções ultrafinas com grandes concentrações de dopantes, incorporados durante curtos momentos de fusão e solidificação da superfície, com a potência do laser a influenciar a profundidade de dopagem e o número de disparos de laser a controlar a concentração de dopantes ativos. Sendo o limite de fusão do silício cerca de 600  $mJ/cm^2$ , a profundidade de dopagem pode ser aumentada até 200 nm ao aumentar a densidade energética para 1700  $mJ/cm^2$  [35]. O processo ocorre, por norma, numa câmara com baixa pressão, em que a junção se encontra numa superfície que se desloca em duas direções (x-y) para direcionar a superfície da amostra para o ponto que se deseja dopar e em atmosfera controlada, com um gás inerte (como o hélio [33]). O dopante é introduzido continuamente até atingir a concentração desejada, seguindo-se os pulsos de laser XeCl

(308 nm) com duração entre 20 a 60 ns. [33][35] Em alguns casos estudados, é feita nova injeção de gás após um pulso laser, de forma a manter aproximadamente constante a concentração de dopante.

A dopagem utilizando esta técnica é feita, normalmente, com boro ou fósforo (para tipo p ou tipo n, respetivamente), sendo as fontes, para o caso do boro,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  ou  $\text{B}_2\text{H}_6$  e, no caso do fósforo,  $\text{PCl}_3$ . [1][2][23] Também já foram realizadas dopagens do tipo n utilizando arsénio, através do uso de  $\text{AsH}_3$ . [33]

## 2.5.2 Parâmetros do Laser

Antes de proceder ao processo de dopagem, é necessário estabelecer a forma mais otimizada para utilizar o laser, testando previamente o seu comportamento consoante certas variáveis. Assim, numa junção com alguns centímetros quadrados de dimensão, pretende-se testar diferentes densidades energéticas do laser, tempos de fusão e número de repetições. O objetivo passa por analisar a profundidade de fusão do silício consoante a variação destes fatores, de forma a otimizar a incorporação do dopante na junção. Assim, serão analisados diferentes trabalhos (Carey, 1989, Kerrien, 2002, e Cammilleri, 2008) em que foi aplicada a técnica GILD para a dopagem e formação de junções que foram posteriormente caracterizadas, de forma a obter um comportamento geral das amostras consoante as propriedades do laser.

Como já foi referido anteriormente, o limite de fusão do silício é de  $600 \text{ mJ/cm}^2$ , e a profundidade de dopagem pode ser aumentada até 200 nm se a densidade energética também subir, até  $1700 \text{ mJ/cm}^2$ . No seu trabalho [33], Carey realiza dopagens do tipo n e tipo p, com recurso a  $\text{BF}_3$  e  $\text{AsH}_3$ , respetivamente, com uma pressão na câmara de 666 mbar, aproximadamente. Carey demonstra que quanto maior for o tempo de fusão do silício, maior será a profundidade de fusão. É também demonstrado que tempos de fusão mais curtos resultam em concentrações de dopantes máximas mais altas em junções mais finas. O tempo de fusão depende da densidade energética do laser, que começa a fundir o silício entre 10 a 20 ns depois do início do pulso do laser (de 27,5 ns). A profundidade de fusão máxima é atingida, aproximadamente, 30 ns depois do início do pulso, começando a solidificar a uma velocidade semelhante à de fusão. Quanto maior a densidade energética maior será a profundidade de fusão máxima e o tempo de fusão. Os valores foram obtidos através do LASERMELT, um programa de simulação unidimensional que foi adaptado especificamente para a experiência realizada, encontrando-se na tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Variação do tempo e profundidade de fusão com diferentes densidades energéticas do laser, com 50 pulsos (medição através de LASERMELT)**

Densidade Energética do Laser ( $\text{mJ/cm}^2$ )	Tempo de Fusão (ns)	Profundidade de Fusão (nm)
650	16	10
700	20	25
800	31	60
900	40	100
1000	49	140

Os resultados da concentração de boro mostram que, para diferentes densidades de energia, que resultam em diferentes tempos de fusão (22, 29, 39 e 50 ns), e 50 pulsos, o valor mais alto foi obtido para o tempo de 22 ns, para uma profundidade de 40 nm. Por sua vez, o valor mais baixo foi obtido para um tempo de fusão de 50 ns, com uma profundidade de junção de 160 nm. Estes valores foram obtidos utilizando uma atmosfera de hélio, com uma concentração de 1% de  $\text{BF}_3$ , e encontram-se apresentados na tabela 2.2, tendo sido medidos através de SIMS.

**Tabela 2.2: Variação da profundidade de junção e concentração de dopante na junção (Boro) com o tempo de fusão, com 50 pulsos (medição através de SIMS)**

<b>Tempo de Fusão (ns)</b>	<b>Profundidade da Junção (nm)</b>	<b>Concentração de Boro (<math>\text{cm}^{-3}</math>)</b>
22	40	$1,1 \times 10^{20}$
29	65	$1,7 \times 10^{19}$
39	105	$1,3 \times 10^{19}$
50	160	$1,2 \times 10^{19}$

Através da análise das tabelas 2.1 e 2.2 pode-se verificar uma pequena discrepância entre os tempos de fusão e profundidade de junção/fusão. Em primeiro lugar, é preciso ter em conta que a primeira tabela é obtida através de um programa de simulação e a segunda de resultados práticos. Depois, os valores de profundidade da junção da tabela 2.2 correspondem aos valores que os autores chamam de “profundidade real da junção”, que representa o valor até ao qual a concentração de dopante começa a descer exponencialmente (queda de 90% da concentração em 15 nm). Os valores de junção são entre 5 a 10 nm superiores aos apresentados.

É também demonstrado o efeito do número de pulsos na resistência superficial do silício, em que se pode concluir nitidamente que um aumento de pulsos resulta numa maior eficiência de dopagem, uma vez que a resistência superficial desce consideravelmente. Contudo, quanto mais se aumenta o número de pulsos, menos importância tem essa variação no valor de resistência superficial, uma vez que os entre 50 e 100 pulsos se obtêm resultados próximos. Um tempo de fusão superior também provoca uma variação significativa da dopagem, uma vez que diminui consideravelmente a resistência superficial, não tendo o seu impacto tanto significado como o número de pulsos. Estes valores estão apresentados na tabela 2.3 e foram obtidos com uma concentração de 1% de  $\text{AsH}_3$ , através do método de Hall, utilizando os dados fornecidos pelo trabalho de Masetti[38]. Foi ainda verificada uma ótima correlação com os valores simulados através do LASERMELT.

**Tabela 2.3: Variação da resistência superficial consoante o tempo de fusão e número de pulsos do laser (medição através do método 4-point probe)**

Tempo de Fusão (ns)	Número de pulsos	Resistência Superficial ( $\Omega/\text{sq}$ )
22	5	1400
	20	350
	50	180
	100	150
43	5	500
	20	140
	50	80
	100	50

Noutro trabalho, com o intuito de produzir junções ultra finas altamente dopadas com recurso à técnica GILD, Kerrien[36] utilizou  $\text{BCl}_3$  como dopante e antes de cada pulso laser procede a um pulso de injeção de gás, de forma a manter a concentração desejada na câmara. O laser tem um pulso de 30 ns e a câmara encontra-se a uma pressão de  $10^{-7}$  mbar.

Nesta experiência, é demonstrada a relação do número de pulsos com a profundidade da junção, bem como a concentração de dopante. Assim, como visto anteriormente, um número mais elevado de pulsos resulta numa maior concentração de dopante, levando também a uma maior profundidade de junção. É também estudada a evolução da resistência superficial, que tem uma relação direta com a concentração do dopante, cujo valor diminui exponencialmente até aos 50 pulsos, entrando depois num nível de decréscimo constante e menos acentuado. Os valores de profundidade de junção e concentração de dopante foram obtidos com recurso à técnica SIMS e os de resistência superficial com o método 4 point probe, sendo apresentados na tabela 2.4.

**Tabela 2.4: Variação da profundidade de junção, resistência superficial e concentração de dopante com o número de pulsos do laser, com uma duração de pulso de 30 ns (medição através de SIMS)**

Número de Pulsos	Profundidade da Junção (nm)	Resistência Superficial ( $\Omega/\text{sq}$ )	Concentração de Dopante ( $\text{cm}^{-3}$ )
10	21	225	$4,0 \times 10^{20}$
50	37	55	$1,4 \times 10^{21}$
200	74	20	$3,3 \times 10^{21}$

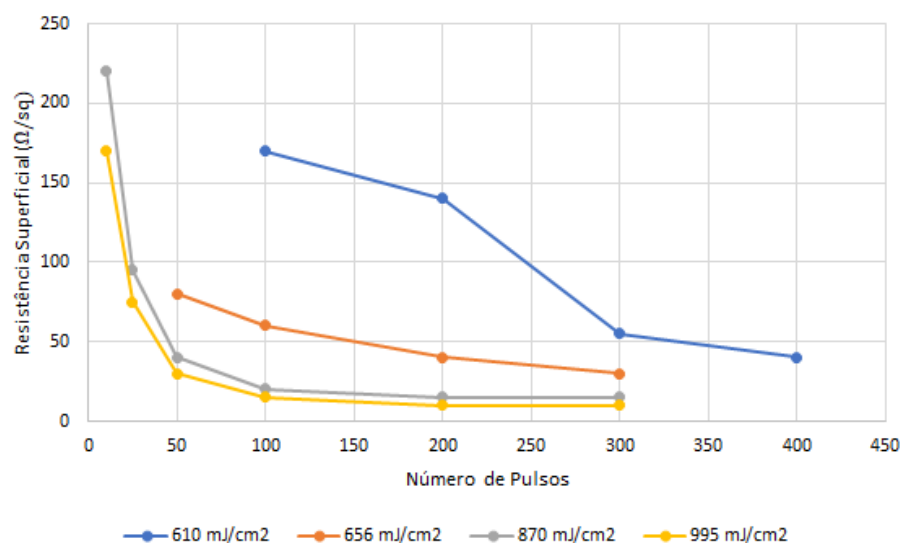
Foi também analisada a correlação da resistência superficial com a densidade energética do laser, com valores relativos ao limite de fusão, em que 1 corresponde ao ponto de início de fusão. Foi registado o valor de resistência superficial ao fim de 50 injeções de gás, cada um seguido de um pulso laser. Verifica-se uma queda abrupta entre os valores de densidade energética de 0,95 e 1,05, uma vez que é entre estes pontos que ocorre a fusão do silício e a incorporação do dopante na superfície, e uma queda continua de forma significativa até ao rácio de 1,15. Daí em diante a

resistência superficial varia muito pouco, decrescendo de forma bastante discreta, como se pode verificar na tabela 2.5.

**Tabela 2.5: Variação da resistência superficial com a densidade energética do laser (valor relativo ao limite de fusão), com 50 injeções de dopante seguido de pulso (medição através do método *4-point probe*)**

Densidade Energética do Laser	Resistência Superficial ( $\Omega/\text{sq}$ )
0,85	1100
0,95	1050
1,05	150
1,10	80
1,15	55
1,25	50
1,50	30

Outra experiência, realizada por Cammilleri[37] estuda silício (e outros materiais não relevantes para este trabalho) altamente dopado através do processo GILD, com recurso ao dopante  $\text{BCl}_3$ . É utilizado um laser com pulso de 25 ns e existe a injeção de gás antes de cada pulso. Primeiro é analisada a duração da fusão do silício através da energia do laser, em que se verifica um aumento relativamente constante entre os 600 e 950  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  do tempo de fusão, que se encontra entre os 10 e 60 ns. De seguida, realizaram-se 400 pulsos (injeção de gás e laser), para 4 densidades energéticas diferentes, fazendo medições de resistência superficial em certos momentos, com recurso à técnica *4 point probe*. A compilação dos resultados encontra-se representada na figura 2.14.



**Figura 2.14: Variação da resistência superficial com o número de pulsos para diferentes densidades energéticas do laser**



Na análise da figura 2.14 verifica-se, novamente, o impacto tanto do número de pulsos como da densidade energética na resistência superficial, que dá a indicação sobre a eficiência da dopagem. Portanto, quanto maiores forem a densidade energética e o número de pulsos, menor será a resistência superficial do silício, devido a uma maior incorporação de dopantes. Através destes dados pode-se observar uma diferença considerável da resistência superficial entre uma densidade energética muito próxima do valor da fusão do silício ( $656 \text{ mJ/cm}^2$ ) e outros valores mais elevados, sendo que essa diferença se atenua com um aumento do número de pulsos. Por outro lado, verifica-se novamente que produz poucas alterações o aumento da densidade energética acima de um certo limite. Para o valor de densidade energética abaixo do de fusão do silício verifica-se que é também possível a incorporação de dopante, mas apenas para números de pulsos muito superiores, ocorrendo a primeira quebra apenas a partir dos 200 pulsos.

## 2.5. Técnicas de Caracterização de Junções de Túnel

No âmbito da dissertação, e do projeto em que se envolve, interessa caracterizar a junção de túnel em dois momentos diferentes: após os testes com o laser sem dopante e após a dopagem. Antes de proceder ao processo de dopagem é importante estabelecer quais as condições para se obter os melhores resultados possíveis e tal passa por testar o efeito do laser com diferentes variáveis antes de pôr em prática a técnica GILD. Desta forma existem dois processos que se podem utilizar para verificar os resultados da aplicação do laser sob certas variáveis na amostra, o AFM (*Atomic Force Microscopy*) e o SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Para testar a eficácia da dopagem após o procedimento experimental, diferentes trabalhos utilizaram técnicas distintas, o que permitiu obter diferentes tipos de informação, sendo as mais comuns a *4 point probe*, SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) e ECV (*Electrochemical Capacitance Voltage*). Existem ainda técnicas utilizadas para verificar as propriedades do material produzido, como APT (*Atom Probe Tomography*), STM (*Scanning Tunnel Microscopy*) e RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*). Estas técnicas podem ser divididas em caracterizações elétricas ou físicas, dependendo da caracterização final que fazem do material.

### 2.6.1 Caracterização Elétrica

A resistividade superficial pode ser utilizada de forma a obter a concentração dos dopantes numa amostra de semicondutor. Quanto maior for a dopagem do material, menor será a resistividade superficial e, consequentemente, maior será a mobilidade de cargas da amostra (equação 2.1, em que:  $\rho$  e  $\sigma$  correspondem à resistividade e à condutividade elétrica, respetivamente;  $q$  é a carga elementar com valor aproximado de  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ;  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são as mobilidades do eletrão e buraco, respetivamente; e  $n$  e  $p$  as concentrações ativas de eletrões e buracos). Masetti[38] apresentou dados para mobilidade de cargas de arsénio e boro, demonstrando ainda que a mobilidade de cargas é maior em silício dopado com fósforo do que com arsénio, quando as concentrações de dopagem são superiores a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . A técnica *4 point probe* é um método simples para calcular a resistividade superficial, utilizando 4 contactos metálicos em linha, igualmente espaçados entre si, que são colocados em contacto com a amostra. Uma corrente é fornecida aos contactos exteriores e um voltímetro mede a tensão nos dois contactos interiores, de forma a determinar a resistividade. Em materiais com espessura inferior a 100 nanómetros, um método de contacto como este não tem capacidade de medir a resistividade superficial e é provável que resulte na fratura da amostra. Uma

técnica mais adequada para junções finas utiliza o efeito de Hall, em que se obtém uma diferença de tensão num condutor elétrico através da aplicação de um campo magnético perpendicular ao sentido da corrente.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q (\mu_n n + \mu_p p)} \quad [2.1]$$

O ECV é um processo mais complexo que o último apresentado, mas que providencia informação mais detalhada sobre a junção fabricada, através da medição da capacitância do semiconductor. É utilizado um contacto de Schottky para criar uma zona de depleção, funcionando como um condensador. Este contacto pode ser metálico ou um eletrólito, no qual é imposta uma certa tensão, fazendo variar a frequência imposta, entre uma alta frequência e uma baixa frequência, de forma a obter-se a variação da capacitância em ordem à variação da tensão. Pode-se obter assim a concentração de cargas ativas, que é a característica mais importante que se pretende medir numa junção, bem como a barreira de Schottky, permitindo verificar se o efeito de túnel pode ocorrer facilmente. Usando um eletrólito, como por exemplo uma mistura de 50% 0,1M/L de  $\text{NH}_4\text{FHF}$  e 50% 0,5M/L de  $\text{HCl}$ , pode-se ainda fazer uma análise da concentração de dopante ao longo da profundidade da junção, tal como acontece com o método SIMS, através do desgaste controlado da superfície.[39][40]

A STM permite verificar se existem grandes diferenças de intervalos de energia na amostra, ou seja, se a uniformização da dopagem foi obtida com um bom nível de qualidade. Utilizando boro como dopante, um valor de variação na ordem dos 15% é considerado um bom resultado, sendo limitado pela distribuição aleatória do boro.[35] Utilizando esta técnica é possível obter uma imagem da superfície ao nível atómico, podendo ser realizada em vários ambientes, desde vácuo, ar e água, através da aplicação de uma determinada tensão entre uma ponta metálica e a amostra, resultando numa corrente elétrica entre as duas através da extração de eletrões da superfície por efeito de túnel quântico. Este fenómeno ocorre a distâncias muito curtas, quando a ponta está praticamente em contacto com os átomos da amostra e ao mapear a corrente elétrica consoante a posição da ponta metálica é possível deduzir a posição dos átomos da superfície a uma resolução acima de 0,1 nanómetros. O sistema também pode ser utilizado para realizar espectroscopia, em que se avalia a corrente elétrica na ponta metálica consoante a tensão aplicada, obtendo-se informações sobre as propriedades eletrónicas do material a uma escala nanométrica, nomeadamente o valor de condutância.

## 2.6.2 Caracterização Física

O SEM utiliza um sistema composto por uma fonte de eletrões, uma lente eletromagnética e um detetor de eletrões. O feixe de eletrões é acelerado e focado, utilizando a lente eletromagnética, atingindo a superfície, provocando a emissão de eletrões secundários que são detetados. O número e posição dos eletrões detetados depende das variações da superfície da amostra, obtendo-se a topografia da mesma. O feixe de eletrões também pode ionizar os átomos, provocando a emissão de raios X. A sua energia depende da composição elementar da amostra e a deteção desta radiação permite a dedução da natureza química do material e a sua variação espacial.

O AFM, também conhecido por SFM (*Scanning Force Microscopy*), é uma técnica de alta resolução, na ordem das frações de nanómetros. Este método utiliza uma barra com uma ponta mecânica que está em contacto com a amostra, deslocando-se consoante a superfície da mesma. Na barra é refletido um laser, captado por um fotodíodo, que muda o seu grau de incidência à medida que a ponta muda de posição devido às variações na superfície da amostra, obtendo-se assim a topografia desta. A ponta mecânica ainda pode operar num método de toques sucessivos a uma frequência escolhida pelo operador, evitando que a ponta fique bloqueada numa superfície extremamente rugosa.

Uma análise mais complexa e completa pode ser realizada através da técnica SIMS, em que a injeção de iões no semicondutor causa a ejeção dos elementos ionizados, que são analisados no espectrómetro de massa. Obtém-se assim um perfil detalhado ao longo da profundidade da junção e de todos os elementos que a compõem. É um método muito eficaz também para comparar a concentração de dopante ao longo da profundidade da junção consoante a energia do laser e tempo de fusão do silício.[33][37][36] Necessita de um ambiente químico controlado, incidência e energia do raio de iões ideal e precisa, sendo um método muito sensível e caro.

O APT permite verificar se existem aglomerados de dopante concentrados, como pode acontecer com o boro.[35] Estas concentrações elevadas de dopante, com níveis de dopagem superiores a 11%, reduzem a condutividade da célula, criando uma zona de alta recombinação, devido a precipitados. Assim, verifica-se uma dupla desvantagem uma vez que impede a passagem direta dos eletrões e promove que estes se recombinem com buracos. Esta é uma técnica de alta resolução da qual pode ser obtida um mapeamento tridimensional elementar com resolução quase atómica. O método é, no entanto, de natureza destrutiva, uma vez que funciona removendo os iões de uma superfície para os identificar. Através da evaporação sucessiva da amostra é possível obter um conhecimento de material em profundidade. O equipamento necessário para realizar o ATP é constituído por sete sistemas fundamentais: de vácuo, na ordem dos  $10^{-9}$  Pa; de manipulação de amostras; de refrigeração, como um circuito de hélio que atinge temperaturas de 15K; de alta tensão, para atingir os limites de *field evaporation* em que ocorre a evaporação de átomos como iões pela aplicação de um campo elétrico; de alta tensão pulsada, para controlar os eventos de *field evaporation*; um contra eletrodo, em forma de disco ou cone; e de deteção para iões.

O RBS, também conhecido como *High Energy Ion Scattering* (HEIS), é uma técnica que determina a estrutura do material através da medição da retro dispersão de um feixe de alta energia de iões, podendo ser utilizado para medir a profundidade da fusão de uma amostra ou para determinar os perfis de dopagem.[33] Este é um procedimento não destrutivo e permite o estudo de amostras de profundidade variável, desde nanómetros até micrómetros. Este permite determinar, com algumas limitações, tanto a massa atómica como a concentração dos elementos constituintes da amostra em função da profundidade. A deteção da dispersão dos iões está ligada com a perda de energia dos núcleos dos elementos e dos iões com a passagem pela amostra. Estes iões podem ser de hidrogénio ou hélio,  $H^+$  ou  $He^+$ , com uma energia na ordem dos 2 ou 3 MeV. Para a realização desta técnica é necessária uma fonte de iões, um acelerador linear de partículas e um detetor capaz de medir a energia dos iões dispersados.

### 3. Metodologia

Neste capítulo, inicialmente, será descrita de forma geral a técnica GILD a ser aplicada, com informação sobre o equipamento que se irá utilizar, como a câmara, os tubos e outros elementos, dando particular relevância a diferentes tipos de sensores de pressão e bomba peristáltica. Será apresentado, também, um subcapítulo com informação sobre o dopante, os perigos do seu manuseamento e medidas de segurança ao fazê-lo. De seguida, será explicado como está programado o processo GILD em dois ambientes diferentes: trabalhando em baixo vácuo, a uma pressão de 0,02 bar, ou a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica, a 1,1 bar (definido pela escala mínima do manómetro de pressão instalado na botija de Árgon). Serão descritos os passos intermédios de cada experiência, acompanhados do esquema de montagem de todo o sistema. Por fim, serão enumeradas as técnicas que podem ser utilizadas para a análise dos possíveis resultados que se venham a obter, primeiro para avaliar a *performance* do laser, consoante as características seleccionadas, e depois para verificar a eficiência deste processo na fabricação de junções de túnel.

#### 3.1. Descrição da Experiência e Equipamento

O objetivo desta dissertação é o planeamento do processo de dopagem e formação de uma junção de túnel de silício, através de um processo térmico, com recurso a um laser. Será adotada a técnica GILD, em que um dopante no estado gasoso é inserido numa câmara com atmosfera controlada e um laser incide no silício, provocando a fusão do material, permitindo a absorção do dopante. A dopagem será feita com fósforo (P), utilizando como fonte o  $\text{POCl}_3$ , formando por isso uma camada do tipo n.

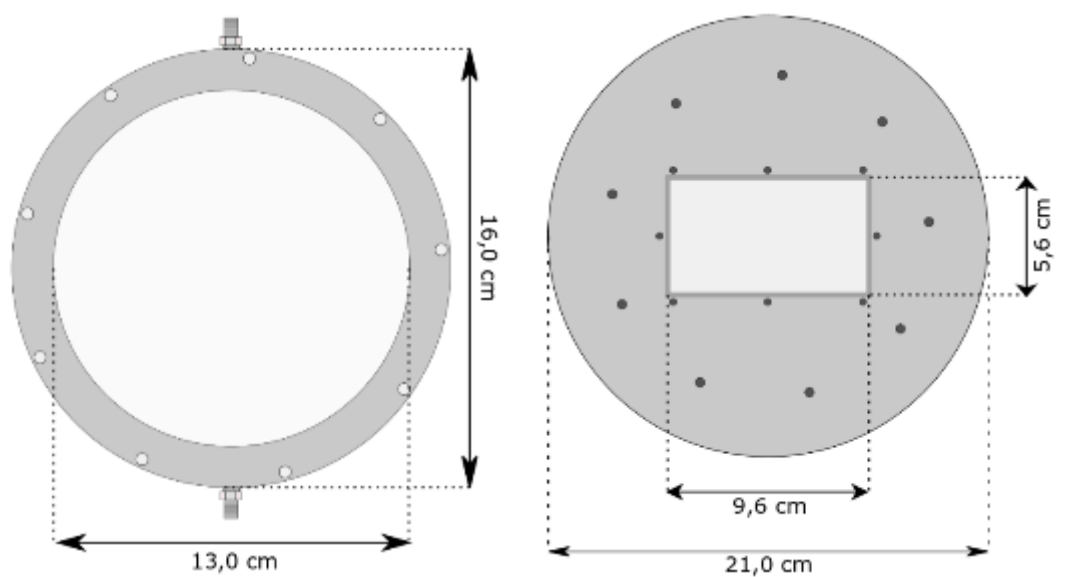
Em primeiro lugar será realizada a purga da câmara e dos componentes da experiência, fazendo circular Árgon (podendo também ser utilizado Azoto) seguido de evacuação, de forma a retirar a mistura de gases atmosféricos do circuito. De seguida, começa a circular o dopante até à câmara até se obter a concentração desejada, podendo este valor ser atingido de duas formas: introduzir a quantidade exata que se pretende no circuito, em que todo o dopante entra na câmara, ou controlar a entrada na câmara com uma bomba peristáltica. Quando o nível de dopante na câmara for o desejado, as entradas serão fechadas e o laser vai começar a fundir o silício para ocorrer a difusão do dopante. As características do laser (número de pulsos, intensidade e frequência) serão estudadas e testadas previamente de forma a serem as mais adequadas para esta experiência. Findo o processo de dopagem, é necessário realizar outra purga, forçando a circulação de Árgon, de forma a retirar o dopante da câmara e do circuito diretamente para extrator de gases instalado no interior de uma *hotte*.

A câmara é composta por uma base, uma tampa circular e um cilindro (todos estes componentes de alumínio), o último com 16,0 cm de diâmetro exterior, 3,0 cm de espessura e 7,5 cm de altura, com duas conexões na parede, em locais opostos. Será através destas que o dopante será introduzido na câmara e retirado. A base é um disco com 16,0 cm de diâmetro e 2,0 cm de espessura, com uma conexão que ficará selada. Por fim, a tampa tem um diâmetro de 21,0 cm e uma espessura de 1,4 cm. Possui uma abertura retangular de 9,6 cm de comprimento e 5,6 cm de largura que estará selada com um vidro de quartzo, por onde passará o feixe laser. Tanto as paredes da câmara como a tampa têm a capacidade de ter circulação de fluído, que, não havendo necessidade de utilizar, ficarão seladas e não serão representadas. A tampa e a base têm 9 furos para os parafusos que fazem a

ligação às paredes da câmara (o cilindro), colocados de forma equidistante uns dos outros. A tampa possui ainda 8 furos para parafusos que irão selar a abertura retangular com um vidro de quartzo. A tampa e o cilindro encontram-se representados na figura 3.1, com as respectivas dimensões.

Os tubos, ligações (em cotovelo e tipo-T) e válvulas do circuito são feitas de Politetrafluoretileno<sup>2</sup>, um material hidrofóbico, com um ponto de fusão alto (aproximadamente 327°C), é quimicamente inerte, não sofrendo danos pela maioria dos solventes e é um material flexível, podendo ser utilizado com diferentes finalidades sem perder integridade, como por exemplo em sistemas de funcionamento de vácuo. Estes componentes<sup>3</sup> possuem um diâmetro externo de 6 mm e, no caso dos tubos, um diâmetro interno de 4 mm.

Os outros equipamentos a utilizar que têm de ser referidos são os sensores de pressão<sup>4</sup>, a bomba de vácuo<sup>5</sup> e a bomba peristáltica<sup>6</sup>.



**Figura 3.1: Representação da câmara com visão de topo das paredes (à esquerda), com os furos para prender a tampa e as ligações de entrada e saída da câmara (em baixo e em cima) e da tampa (à direita), com os furos exteriores para prender às paredes da câmara e os furos interiores para segurar a janela (representada pelo espaço retangular em branco)**

### 3.2. Sensores de Pressão

Para o processo que se pretende aplicar é necessário ter dispositivos que permitam o registo e controlo da pressão no interior da câmara, para existir a garantia que o vácuo criado é suficiente, de forma a que o dopante evapore ao ser introduzido, bem como atingir a pressão de trabalho aquando a realização da dopagem a pressão acima da atmosférica. Desta forma, foram recolhidas informações

<sup>2</sup> PTFE, também conhecido como Teflon.

<sup>3</sup> Tubos da marca Kartell e válvulas da Bohlender.

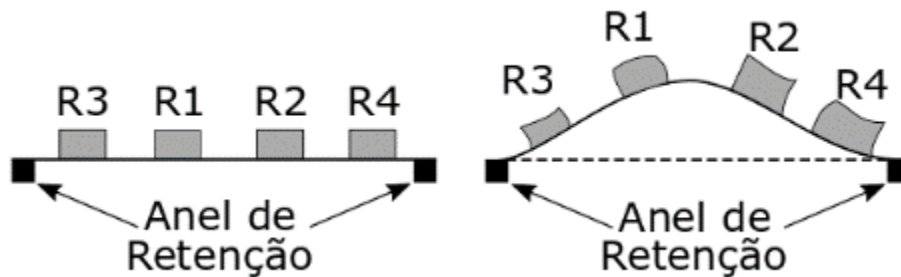
<sup>4</sup> Os sensores de pressão a utilizar são sensores de diafragma WIKA, modelo 432.50, com uma pressão máxima de 40 bar. Serão instalados dois, com diferentes escalas, para controlar diferentes passos da experiência.

<sup>5</sup> A bomba de vácuo que será utilizada é AEG, modelo ADEB 63 K2 R3 Q4.

<sup>6</sup> A bomba peristáltica a utilizar é RS 255-9598.

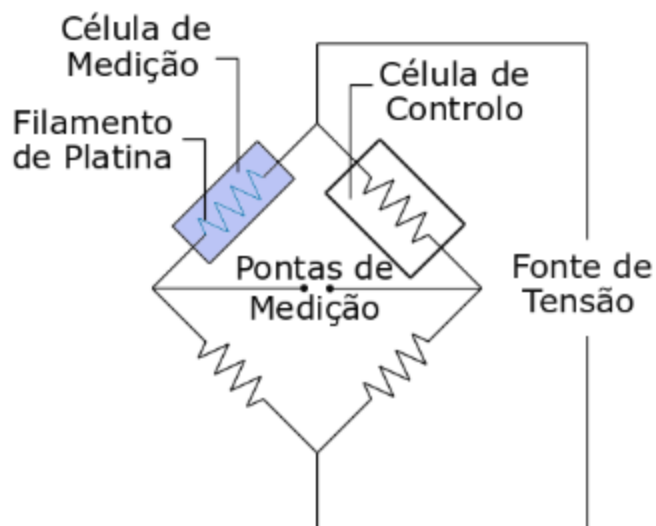
sobre quatro métodos de medição de pressão, verificando a sua aplicação e intervalos de medição: o sensor de membrana, o sensor *Penning*, o sensor *Pirani* e o sensor de diafragma.

O sensor de membrana (figura 3.2) funciona com uma membrana que está colocada na interface da câmara com exterior, de forma a que, consoante a pressão existente em cada espaço, a essa deforme. Sob a membrana encontra-se um circuito com quatro resistências e a deformação criada na interface gera uma tensão elétrica proporcional nas resistências, traduzida depois para um valor de pressão.



**Figura 3.2:** Exemplo de um sensor de pressão de membrana em repouso (à esquerda) e com aplicação de pressão (à direita)

O sensor de Pirani (figura 3.3) utiliza um filamento de platina aquecido por efeito da passagem de corrente elétrica. O filamento é instalado no interior da câmara e as moléculas existentes arrefecem-no por contacto, sendo a velocidade de arrefecimento indicativa do número de moléculas e, portanto, da pressão na câmara. É medida, também, continuamente a resistência do filamento na célula de controlo de forma a evitar que mudanças da temperatura ambiente influenciem os resultados. A sensibilidade deste sensor está entre os 0,001 e os 500 Torr (entre 0,0013 e os 666 milibar).



**Figura 3.3:** Exemplo de um sensor de pressão Pirani

O sensor de *Penning* utiliza um sistema composto por dois cátodos e um ânodo, sendo introduzida uma diferença de tensão entre os mesmos. É também gerado um campo magnético perpendicular aos elementos descritos, de forma a aumentar a corrente de ionização gerada pela colisão dos

eletrões com as moléculas da câmara. As moléculas ionizadas libertam eletrões secundários ionizados que, por sua vez, vão chegar ao ânodo. Quando o número de eletrões ionizados gerados é igual à soma da corrente ionizada para o cátodo com a corrente de eletrões para o ânodo, é atingido o equilíbrio. Essa corrente calibrada é transformada num valor de pressão, indicativa das moléculas existentes na câmara. O intervalo de medição deste dispositivo é muito reduzido, entre os 0,01 e os  $10^{-7}$  Torr (aproximadamente 0,01 a  $10^{-7}$  mbar).

O sensor de diafragma é um instrumento simples, mas muito adaptável a diferentes pressões e condições de medida, podendo ser fabricado com diferentes materiais consoante as circunstâncias. É um sensor cuidadosamente calibrado para cada caso, em que um diafragma é colocado na interface da zona de medição e do instrumento. A dilatação ou contração do diafragma transmite a pressão para o instrumento, de forma mecânica, que apresenta o valor de forma analógica na escala escolhida.

### 3.3. Bomba Peristáltica

A bomba peristáltica (figura 3.4) é um instrumento que bombeia um fluído através da compressão ao longo de um tubo. A bomba peristáltica, que é por norma circular, embora existam bombas lineares, possui um certo número de rolamentos presos à circunferência exterior do rotor que comprimem o tubo, forçando o fluído a mover-se ao avançarem. No caso de uma bomba com três rolamentos, como representado na figura 3.4, ao completar um terço de volta, o rolamento deixa de comprimir o tubo e o fluído existente entre os dois avança no circuito. A quantidade de fluído que passa pode ser controlada e calculada pelo diâmetro do tubo, número de rolamentos da bomba e velocidade de rotação do rotor. É um sistema utilizado tipicamente para bombear fluidos sem os expor a contaminações, uma vez que só estão em contacto com o tubo. A bomba pode possuir ainda um grupo de rolamentos inertes que apenas apoiam a rotação do rotor, não tendo influência na quantidade de fluído distribuída.

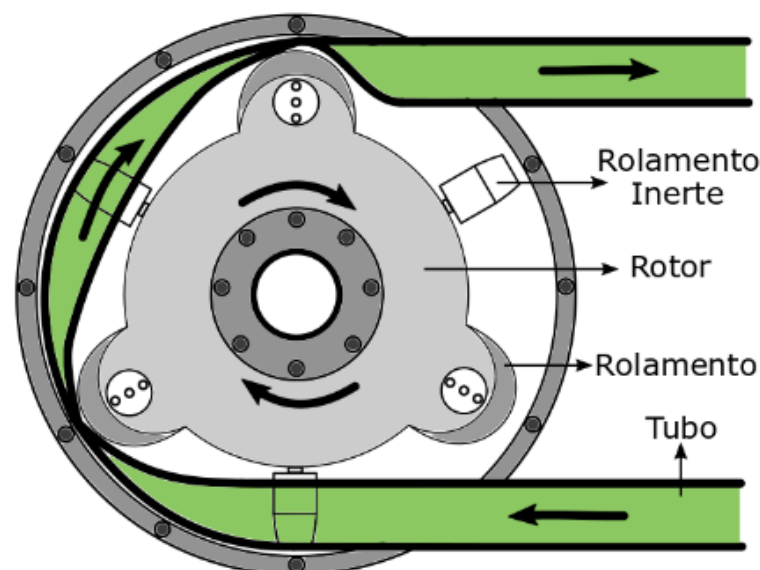


Figura 3.4: Exemplo de uma bomba peristáltica

### 3.4. Informações sobre o Dopante

Cloreto de fosforila ( $\text{POCl}_3$ ) é uma fonte líquida de fósforo usada para difusão de regiões tipo n em substratos de silício. A quantidade de dopante necessária à sua introdução pode ser estimada, tendo em conta outros trabalhos de dopagem com técnica GILD e o volume da câmara. Este reagente encontra-se no estado líquido à temperatura e pressão ambiente, sendo por isso necessário promover a sua evaporação ou difusão para a realização do processo. A sua temperatura de ebulição é de, aproximadamente,  $106^\circ\text{C}$ , podendo-se utilizar, no entanto, outras técnicas de forma a introduzir o dopante na câmara no estado gasoso.

É preciso ter em conta que o  $\text{POCl}_3$  é tóxico e perigoso e, como tal, tem de ser utilizado sob fortes medidas de segurança. Este reagente é corrosivo e irritante para os olhos e pele, seja no estado líquido ou gasoso. O contacto ou inalação deste químico causa queimaduras, ulcerações, possível perda de visão, necrose, pneumonia química e edemas pulmonares. Em caso de trabalho com  $\text{POCl}_3$ , o utilizador não deve utilizar lentes de contacto e, no caso de contacto com a substância, é fundamental procurar ajuda médica imediata, enquanto a zona afetada é lavada abundantemente com água. No caso de inalação é importante sair da zona contaminada, respirar ar fresco, não deixar as vias respiratórias ficarem obstruídas e manter vigilância médica prolongada.

Como medidas de prevenção devem ser tidos em conta alguns procedimentos, como trabalhar numa área bem ventilada, usar proteção respiratória e física adequada (óculos, luvas e bata), armazenar num local ventilado e lavar proteções possivelmente contaminadas antes de reutilizar.

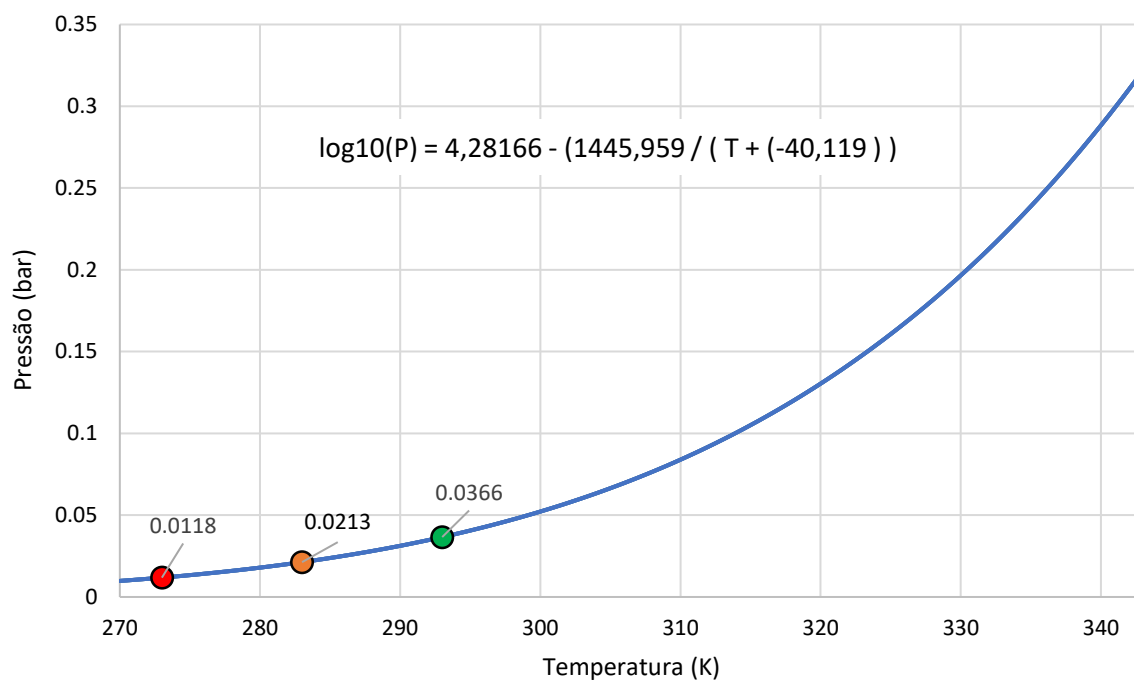
Para descartar/despejar o material, deve-se cobrir o mesmo com uma quantidade abundante de  $\text{NaCO}$  ou  $\text{CaCO}$ , carbonato de sódio ou carbonato de cálcio, respetivamente, esperar pela reação e juntar água fria, deixando em repouso 24 horas. Se necessário o pH da solução deve ser neutralizado e, por fim, ao colocar a mesma pelo esgoto esta deve ser acompanhada com grandes quantidades de água, no mínimo 50 vezes o seu volume.

### 3.5. Baixa Pressão vs Pressão Atmosférica

Segundo Carey[33], a concentração de dopante utilizado para proceder à dopagem de silício do tipo n (no caso do artigo foi utilizado hidreto de arsénio,  $\text{AsH}_3$ ) foi entre 0,1% e 1,0%, com uma pressão de 0,67 bar. O dopante a utilizar na experiência difere bastante do que foi utilizado por Carey, uma vez que o  $\text{AsH}_3$  se encontra no estado gasoso à temperatura ambiente e pressão atmosférica (com um ponto de ebulição a  $-62,5^\circ\text{C}$  e uma pressão de vapor de 15,1 bar). No caso de estudo, perante as condições do  $\text{POCl}_3$ , assumiram-se duas hipóteses possíveis para realizar a experiência: baixa pressão ou pressão atmosférica.

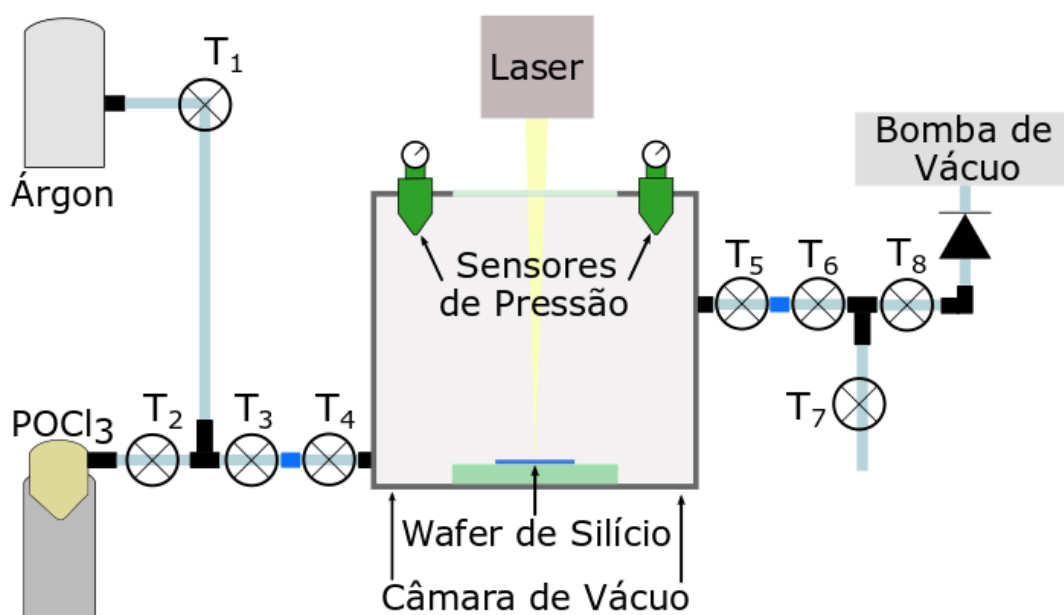
No primeiro caso, pretende-se usar uma pressão reduzida o suficiente para manter o dopante no estado gasoso sem necessitar de aquecimento prévio. O NIST (*National Institute of Standards and Technology*) calculou os parâmetros para a *Antoine Equation* através do trabalho de Daniel Stull[41], que permite estabelecer a relação entre a temperatura do dopante e a sua pressão de vapor, ou seja, a pressão e temperatura a que o  $\text{POCl}_3$  tem de estar para permanecer no estado gasoso (figura 3.5). Com uma temperatura próxima de  $10^\circ\text{C}$ , obtém-se que a pressão no interior da câmara necessária para ter o dopante no estado gasoso é de 0,0213 bar. Desta forma, ao abrir a válvula existente entre a câmara (a baixa pressão) e o reservatório de dopante, as concentrações deste no estado gasoso e líquido estariam em equilíbrio, entrando o gás na câmara.





**Figura 3.5:** Gráfico da variação da pressão de vapor com a temperatura, obtido através da *Antoine Equation Parameters* (expressão indicada) para o dopante  $\text{POCl}_3$ , com os valores exatos para as temperaturas de 0, 10 e 20 °C (pontos vermelho, laranja e verde, respectivamente)

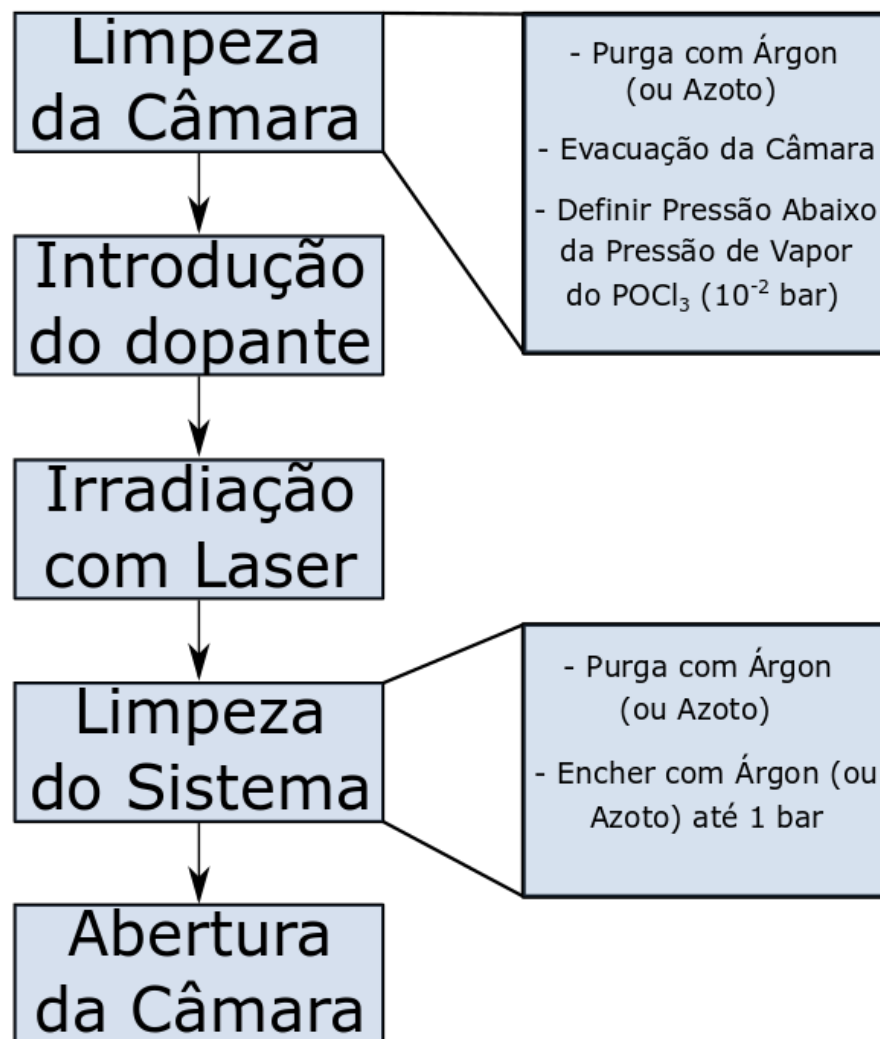
Realizar a experiência nestas condições de pressão requer que seja utilizado material que, além de ser resistente ao  $\text{POCl}_3$ , tenha boa durabilidade em vácuo. O esquema deste sistema é apresentado em baixo (figura 3.6).



**Figura 3.6:** Representação do esquema do processo GILD realizado a baixa pressão, com os diferentes componentes identificados e as válvulas (representadas por T)

Na figura 3.6 temos representados os componentes necessários para a realização da experiência nas condições descritas, deste os recipientes de Árgon e  $\text{POCl}_3$  (à esquerda), as oito válvulas que se operam para realizar os diferentes passos da técnica, a câmara, o laser e o sistema da bomba de vácuo. Este último é composto por uma válvula de não-retorno, que assegura a segurança do equipamento em caso de falha de energia, e a própria bomba de vácuo.

Para se obter a concentração desejada na câmara, é necessário começar com uma purga de árgon, ou azoto, e depois proceder à evacuação da mesma até a uma pressão inferior à pressão de vapor do  $\text{POCl}_3$  apresentada acima. De seguida, abre-se as torneiras de ligação do reservatório do dopante à câmara até que seja atingido o valor da pressão de vapor na câmara, altura em que se fecha as válvulas.



**Figura 3.7: Fluxograma da realização da experiência a baixa pressão. Etapas gerais à esquerda e passos intermédios à direita**

A realização da experiência nestas condições pode-se dividir em 5 etapas: limpeza da câmara e regulação da pressão, a entrada do dopante na câmara, o processo de dopagem com recurso ao laser, a remoção do dopante em excesso da câmara e, por fim, a abertura da câmara e limpeza (figura 3.7).

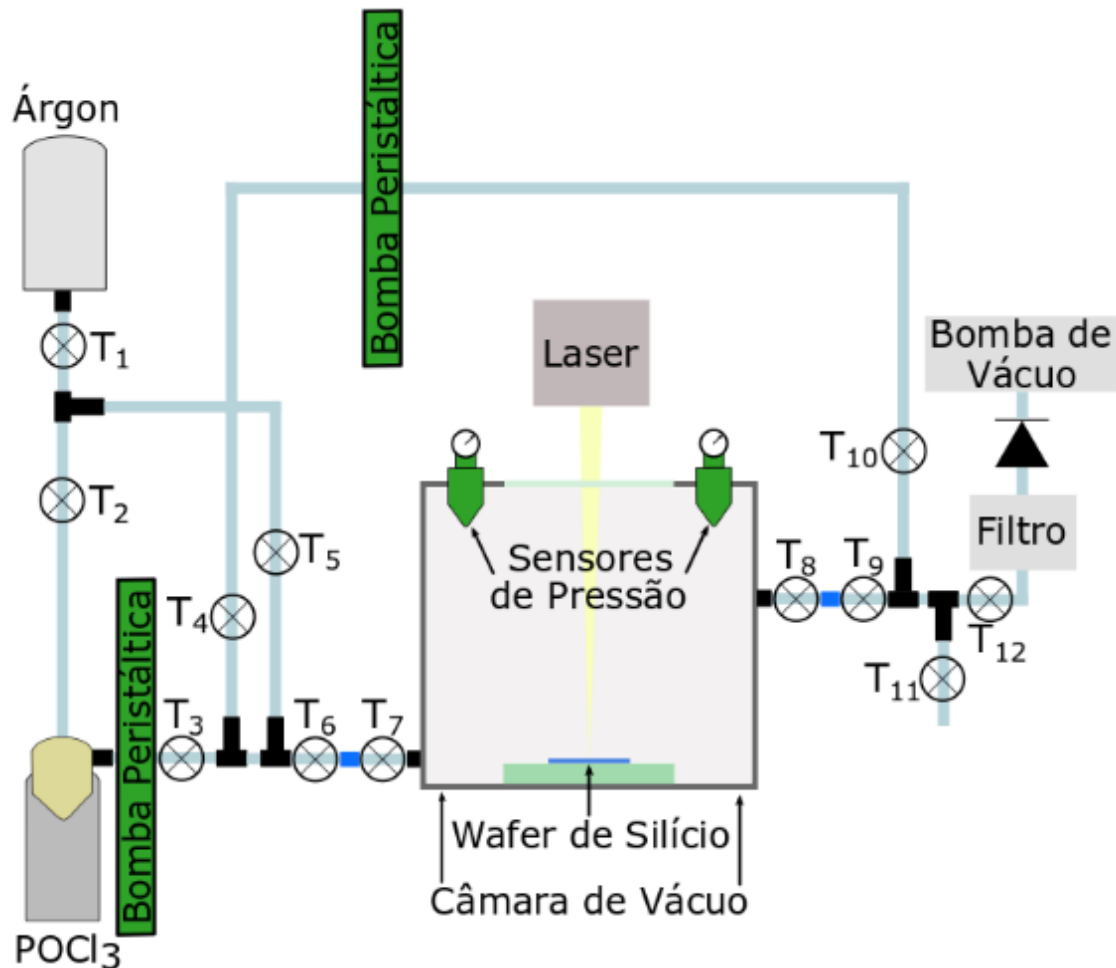
A primeira etapa é iniciada com as válvulas todas abertas, com a exceção das  $T_2$  e  $T_8$ , de forma a realizar uma purga com árgon, ou azoto (figura a3.1). De seguida, procede-se à evacuação da câmara

com o auxílio da bomba de vácuo, até à pressão de  $10^{-2}$  bar (inferior à pressão de vapor do dopante). Para tal, fecha-se todas as válvulas exceto  $T_5$ ,  $T_6$  e  $T_8$  (figura a3.2).

A segunda etapa consiste apenas em direcionar o dopante,  $\text{POCl}_3$ , para a câmara. Tendo a quantidade necessária colocada no recipiente, basta fechar todas as válvulas com a exceção de  $T_2$ ,  $T_3$  e  $T_4$  de forma a que o dopante no estado gasoso seja introduzido na câmara (figura a3.3).

De seguida são fechadas todas as válvulas e separa-se a câmara do sistema, através dos *quickfit* representados a azul, de forma a ser transportada para o laser. Procede-se à incidência de laser no silício, sendo formada a junção de túnel (figura a3.4). O tempo desta etapa irá depender das características definidas para o laser, desde o número de pulsos à sua distribuição pela junção.

Findo o processo de dopagem volta-se à configuração do primeiro passo para e procede-se à remoção do dopante, através de uma nova purga (figura a3.5). De seguida, introduz-se argon na câmara até à pressão atmosférica, de 1 bar aproximadamente, com as válvulas  $T_1$ ,  $T_3$  e  $T_4$  abertas para, por fim, se proceder à abertura da câmara para retirar a junção, com a respetiva limpeza, abrindo todas as válvulas (figura a3.6).



**Figura 3.8: Representação do esquema do processo GILD realizado a pressão atmosférica, com os diferentes componentes identificados e válvulas (representadas por T)**

Trabalhar a baixa pressão tem vantagens e desvantagens. Por um lado, é necessário adquirir tubos e válvulas de melhor qualidade (mais caro) e que operem bem em sistemas a vácuo, como já mencionado acima. Também é necessário que a câmara tenha uma excelente estanquicidade, caso

contrário haverá contaminação durante a experiência. Por outro lado, a experiência será realizada mais rapidamente, quando comparado com a experiência a pressão próxima da atmosfera, além de serem necessários menos tubos, válvulas e ligações. Trabalhar a pressão atmosférica requer mais equipamento (para além do já mencionado), como as bombas peristálticas para dosear a entrada de dopante na câmara, mas o perigo de contaminação por fugas reduz consideravelmente (figura 3.8).

Também poderá ficar mais difícil obter a homogeneidade da dopagem da junção, uma vez que na câmara haverá um número muito maior de moléculas, podendo dificultar a difusão do dopante na junção. Em contrapartida, existem mais opções de material a usar, o controlo de atmosfera é mais fácil e as fugas são menos prováveis, uma vez que o material não se encontra constantemente em esforço de compressão.

Este processo requer as mesmas etapas que foram descritas anteriormente, de limpeza e regulação da pressão da câmara, introdução do dopante, processo de dopagem, limpeza e, por fim, abertura da câmara, mas a configuração de válvulas será diferente, pelo facto de o número existente ser bastante superior devido à complexidade extra de trabalhar a uma pressão próxima da atmosférica. (figura 3.9).

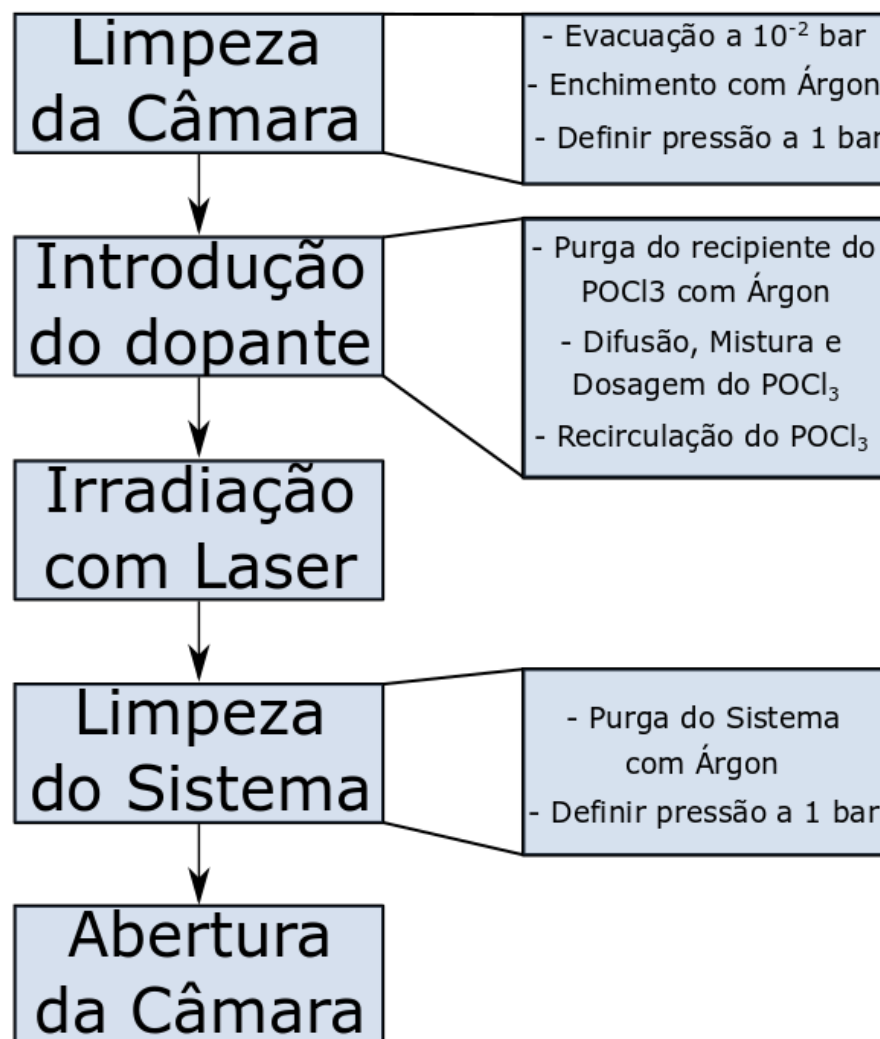


Figura 3.9: Fluxograma da realização da experiência a pressão atmosférica. Etapas gerais à esquerda e passos intermédios à direita

Neste esquema, será necessário proceder à utilização de uma bomba peristáltica, para forçar o dopante na câmara, uma vez que esta se vai encontrar a uma pressão muito acima da pressão de vapor do  $\text{POCl}_3$ . Existe ainda uma segunda bomba peristáltica que poderá ser utilizada para proceder à recirculação do dopante, caso seja necessário. Esta forma um circuito com a câmara e pode-se fazer circular o fluído o tempo que se desejar, até ao início da dopagem.

A primeira etapa começa com uma evacuação da câmara a  $10^{-2}$  bar, apenas com as válvulas  $T_8$ ,  $T_9$  e  $T_{12}$  abertas (figura a4.1). De seguida, realiza-se uma purga de árgon com as válvulas  $T_1$ ,  $T_5$ ,  $T_6$ ,  $T_7$ ,  $T_8$ ,  $T_9$  e  $T_{11}$  abertas (figura a4.2). Por fim, deixa-se fluir o árgon para a câmara até atingir a pressão desejada, mantendo todas as válvulas fechadas com a exceção de  $T_1$ ,  $T_5$ ,  $T_6$  e  $T_7$  (figura a4.3).

A segunda etapa requer, inicialmente, a purga do reservatório que contém o dopante com o Árgon, estando abertas as válvulas  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_6$ , deixando-se a mistura sair pela ligação (representada a azul, abrindo-se o circuito) entre as válvulas  $T_6$  e  $T_7$  (figura a4.4), com a mistura de árgon,  $\text{POCl}_3$  e ar a ser recolhida pelo extrator de gases. Fechando as válvulas  $T_1$  e  $T_2$ , procede-se à difusão e mistura do dopante com o árgon (figura a4.5), através da bomba peristáltica, mantendo apenas as válvulas  $T_3$  e  $T_6$  abertas. Sabendo a quantidade de fluído que a bomba faz passar, e conhecendo o rácio de  $\text{POCl}_3$  e árgon na mistura, pode-se calcular o tempo que este passo precisa até se obter a concentração desejada. Segue-se a abertura da válvula  $T_7$  para o doseamento da quantidade de mistura desejada para a câmara (figura a4.6), sucedendo-se a recirculação através do circuito criado pela outra bomba peristáltica, com as válvulas  $T_4$ ,  $T_6$ ,  $T_7$ ,  $T_8$ ,  $T_9$ ,  $T_{10}$  abertas (figura a4.7).

A terceira etapa é, como na experiência realizada a baixa pressão, o processo de dopagem da junção de túnel. Neste caso fecham-se todas as válvulas e separa-se a câmara e as válvulas  $T_7$  e  $T_8$  do resto do sistema, de forma a ser transportada para a câmara onde se encontra o laser. De seguida, é necessário esperar que o laser realize a configuração de parâmetros e percurso pré-programados (figura a4.8).

Ligando novamente a câmara ao sistema, segue-se a quarta etapa que, como anteriormente, é a limpeza do sistema, principalmente da câmara, realizada com uma purga de árgon em que se têm abertas as válvulas  $T_1$ ,  $T_5$ ,  $T_6$ ,  $T_7$ ,  $T_8$ ,  $T_9$  e  $T_{11}$ , empurrando o resto de dopante na mistura para o sistema de extração de gases (figura a4.9).

Por fim, a quinta e última etapa corresponde à abertura da câmara, abrindo apenas as válvulas  $T_7$ ,  $T_8$ , procedendo-se à limpeza necessária do sistema (figura a4.10).

### 3.6. Laser

Como referido anteriormente, o laser a utilizar nesta experiência é consideravelmente diferente daquele que foi utilizado nas experiências analisadas no âmbito desta dissertação. Os que foram utilizados nos trabalhos de Carey, Kerrien e Cammilleri são todos semelhantes, sendo *Excimer Lasers*  $\text{XeCl}$  de 308 nm, com uma duração de pulso entre 25 a 30 ns e a baixas frequências (1 a 10 Hz). O laser que será utilizado para a realização da experiência descrita tem um comprimento de onda entre 1064 nm (Nd:YAG), com uma frequência de repetição entre 20 a 500 kHz e uma duração de pulso superior a 10 ns, até um máximo de 220 ns. Ao contrário dos outros trabalhos, que utilizavam uma plataforma x-y para deslocar a junção de forma a que o foco de laser atingir a zona desejada, este laser está equipado com uma lente f-teta, que permite focar o laser no local desejado, até uma área de 100 cm<sup>2</sup> (10 por 10 cm) de forma concentrada, diminuindo a energia dispersada. Esta lente é composta por diferentes lentes que permitem, independentemente do ângulo de

incidência do laser e do ponto da amostra em que se pretende focar o laser, manter o ponto focal a uma distância vertical constante. Desta forma, afastando o laser do centro da lente, o ponto focal da luz será formado exatamente na superfície da amostra de silício, mantendo a densidade energética constante em qualquer momento da dopagem.

Fazendo uma comparação entre os três trabalhos analisados no capítulo anterior, é possível escolher um intervalo de variáveis dos quais se pode esperar melhores resultados. Relativamente ao número de pulsos do laser, a maior variação ocorre perto das 50 repetições e verifica-se que aumentar muito este valor produz poucos resultados, como comprovado pelos valores de resistência superficial. O que realmente muda com um aumentando o número de pulsos muito acima desse valor é a profundidade da junção, algo que não se pretende atingir com este trabalho.

Analisando a densidade energética do laser, e tendo em conta um valor à volta de 50 pulsos, o valor mais indicado parece encontrar-se um pouco acima dos  $700 \text{ mJ/cm}^2$ , uma vez que em todos os trabalhos resulta em pequenas profundidades de junção e baixos valores de resistência superficial. Aumentar este valor resultaria em valores de resistência superficial inferiores (e consequentemente numa concentração de dopante maior) mas em junções com uma profundidade bastante superior à desejada.

Desta forma, o ideal seria fazer testes entre os valores apresentados de forma mais restrita que o que foi realizado nos trabalhos analisados. Assim, devem-se focar os testes com um número de pulsos entre os 40 e 60, variando a densidade energética entre os  $675$  e  $750 \text{ mJ/cm}^2$ .

Sendo o laser utilizado nos trabalhos analisados totalmente diferente do que se irá aplicar nesta experiência, é provável que os números propostos não sejam os ideais, sendo necessário proceder à realização de testes com as variáveis que o laser de infravermelhos permite modificar.

### 3.7. Análise dos Potenciais Resultados

Antes de realizar testes com dopante é preciso definir as variáveis referentes ao laser que se vai utilizar, através dos valores propostos acima. Depois, é necessário fazer testes para observar o seu comportamento, de forma a avaliar a sua eficácia e se corresponde aos valores desejados de profundidade de fusão e de homogeneidade da superfície da amostra. Para a análise da topografia da superfície, a técnica indicada é o AFM que, além de não ser um processo destrutivo, é de fácil aplicação, sendo possível a deteção da ocorrência de fusão do silício.

Assim que fossem obtidos os valores das características do laser para as quais a profundidade de junção fosse aceitável, o próximo passo é proceder à dopagem e consequente análise da amostra. Como referido nesta dissertação, existem diferentes processos para obter a eficiência do processo de dopagem, perfilando-se como os melhores as técnicas SIMS e ECV. Este último destaca-se como a solução mais indicada, uma vez que fornece a informação necessária, sobre as cargas ativas na junção de túnel, e, por outro lado, não tem o enorme custo associado da técnica SIMS. Para medidas pontuais, o SIMS poderia ser mais adequado, mas como se espera utilizar uma técnica de caracterização repetitivamente, a obtenção ou desenvolvimento de um sistema ECV é muito mais barato.

## 4. Considerações Finais

Em várias alturas do delineamento desta dissertação, correspondente à fase de conceção teórica para atingir os objetivos propostos no projeto (formação de junções de túnel a baixo custo e através de um processo escalável), foi necessário fazer certas escolhas, seja por se ter decidido que seria a melhor alternativa, por restrições financeiras ou de forma a utilizar o material e equipamento disponível.

O ponto de escolha mais importante no trabalho efetuado foi, depois da decisão de utilizar a técnica GILD para a dopagem, a escolha de trabalhar a uma pressão próxima da atmosférica. Embora os trabalhos mais recentes reportem a aplicação deste processo feito a alto vácuo ( $10^{-9}$  mbar)[35], o primeiro realizado por Carey[33] realiza a experiência a 0,67 bar, aproximadamente, não sendo um valor muito diferente do escolhido. Ainda assim, é possível que em vácuo os resultados obtidos sejam melhor por existir, primeiramente, uma atmosfera mais controlada, com menor risco de presença de impurezas (não há garantias que não exista nenhuma contaminação pelo árgon ou que a purga seja perfeita) e, em segundo lugar, a existência de menos moléculas na câmara poderia facilitar a difusão do dopante no silício. No entanto, a necessidade de realizar a experiência em dois locais diferentes, na *hotte*, devido à necessidade de um extrator de gases, e noutra sala onde está presente o laser, requer que o sistema possa ser desmontado de forma a transportar a câmara, e tal seria mais complicado num sistema em vácuo.

Outra preocupação na realização da experiência é a possível condensação do dopante ao entrar em contacto com as paredes frias de alumínio da câmara, reduzindo a concentração na mistura gasosa. Neste caso, a escolha da câmara deveu-se ao facto de ser material já disponível e composta por um elemento que possibilita o trabalho com  $\text{POCl}_3$ .

Outro fator neste trabalho que difere substancialmente dos artigos publicados com a utilização da técnica GILD é o laser. Como já foi referido, o laser utilizado em trabalhos anterior é de baixo comprimento de onda (ultravioleta, aproximadamente 300 nm), enquanto o que será utilizado neste caso é de alto comprimento de onda (infravermelha, acima de 1000 nm). Os problemas associados a esta escolha, que foi feita por este ser o laser disponível para utilização, podem-se revelar tanto na fusão do laser como na incorporação do dopante e, mesmo não existindo problemas claros, é possível que os resultados obtidos aquando a realização da experiência fossem melhores com um laser de baixo comprimento de onda, uma vez que atua mais na superfície e não penetra tanto a amostra. Pela equação 4.1, podemos obter a intensidade de luz transmitida ( $I_1$ ), ou seja, não absorvida, através da intensidade de luz incidente ( $I_0$ ), do coeficiente de absorção do silício dependente do comprimento de onda ( $\alpha$ ) e da espessura do silício ( $L$ ). Com um comprimento de onda de 1060 nm, o coeficiente de absorção é de, aproximadamente,  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ [42], através do qual se obtém que a espessura necessária para absorver 90% da intensidade absorvida é de 230  $\mu\text{m}$ . No caso de um comprimento de onda de 300 nm, o valor da constante  $\alpha$  seria de  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ [42], aproximadamente, que resultaria numa espessura necessária de 23 nm para absorver 90% da intensidade incidente.

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha L} \quad [4.1]$$

A utilização do laser também deverá ser diferente, uma vez que existe a possibilidade de mudar a posição de foco devido ao facto de não ser utilizado uma plataforma que se desloque, mas sim uma lente f-teta. Desta forma pode-se optar por fundir áreas superiores de silício com pulsos contínuos muito próximos uns dos outros, com alta percentagem de sobreposição, um procedimento que estaria muito mais de

acordo com o objetivo do projeto de uma técnica escalável. Existe, com este equipamento, muito mais controlo e opções para a realização da dopagem do silício, além de ser um processo muito mais rápido.

Um fator que não foi desenvolvido nesta dissertação foi a escolha entre a utilização de uma camada de silício texturizada ou plana. Embora as células tandem texturizadas apresentem eficiências superiores, como já foi referido neste trabalho, as aplicações das diferentes técnicas de dopagem nestas superfícies são mais complexas. Neste caso em particular, pode não ser obtida uma boa homogeneização da dopagem devido ao facto de as elevações da superfície poderem provocar sombreamento local sobre áreas adjacentes ou essas mesmas elevações não permitirem a dopagem em profundidades desejáveis. Tal poderia ser resolvido introduzindo uma inclinação na incidência do laser na amostra.

Para a análise do impacto do laser será utilizado o AFM que, embora dê informação sobre a fusão, não dá indicação sobre a profundidade desta. Uma alternativa poderia ser a inspeção das amostras em seção com a técnica EBSD (*Electron Backscattering Diffusion*), uma técnica utilizada no estudo de amostras cristalinas, embora a sua aplicação à escala nanométrica seja difícil.

Além da alternativa mencionada acima, podem-se fazer outras alterações caso se verifique a sua necessidade. A primeira, e mais óbvia, é a alteração da pressão da câmara, testando a experiência em baixa pressão no caso de se verificar que os valores de dopagem não estão a ser satisfatórios, uma vez que a alta frequência do laser e a existência de muitas moléculas de argon podem dificultar a presença do dopante junto à amostra a cada pulso. O dopante é o segundo ponto de possível mudança, podendo-se testar a experiência com dopantes que já tenham sido utilizados noutros trabalhos, como  $\text{PCl}_3$ [37], com caso de se verificar baixa difusão do  $\text{POCl}_3$ .

Relativamente à possível condensação do dopante nas paredes frias da câmara, se tal se verificar, a solução pode passar pela utilização do circuito existente, tanto nas paredes da câmara como na tampa, com um fluido aquecido. Em sentido inverso, outra alternativa é o arrefecimento do dopante antes deste entrar na câmara, evitando que a temperatura da câmara esteja mais baixa.

No caso de o laser utilizado não resultar, não existindo fusão suficiente de forma a que o dopante seja incorporado ou se existir dopagem em grandes profundidades, a solução óbvia passa pela utilização de um laser de baixo comprimento de onda. No entanto, análises iniciais comprovam que existe fusão do silício, devido ao facto do coeficiente de absorção deste material aumentar exponencialmente com o aumento da temperatura, dopagem e número de portadores livres[43], permitindo que exista absorção de altos comprimentos de onda mais próximo da superfície, uma vez que a energia absorvida dos primeiros pulsos vai aquecer a amostra. No caso de o problema ser a alta frequência do laser, que não dá tempo do dopante de se aproximar da amostra, uma repetição do percurso deste pelo mesmo local, após o rastreamento da restante parte da amostra, pode aumentar a dopagem na junção.

A utilização de um laser que permite mudar a posição de foco é uma ótima alteração relativamente aos artigos mencionados, embora a câmara não permita que esta vantagem seja explorada ao máximo, uma vez que o laser tem capacidade de percorrer uma área de  $100 \text{ cm}^2$  (10 por 10 cm). A solução seria a alteração da abertura da câmara, para uma área que permitisse o uso do laser em toda a sua capacidade.

Por fim, uma preocupação existente é a possível difusão de impurezas na amostra, principalmente de oxigénio que produz silicatos. Para verificar se tal ocorre podem-se fazer testes SEM de alta resolução e para a sua remoção pode-se fazer uma limpeza com HF, num processo denominado *etching*. A utilização da técnica SIMS permitiria determinar se a difusão de impurezas ocorreu a maiores profundidades, uma vez que fornece uma configuração detalhada da amostra.



## 5. Referências

- [1] “Global energy demand rose by 2.3% in 2018, its fastest pace in the last decade.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/newsroom/news/2019/march/global-energy-demand-rose-by-23-in-2018-its-fastest-pace-in-the-last-decade.html>. [Accessed: 22-Oct-2019].
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [3] S. Rühle, “Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 130, pp. 139–147, 2016.
- [4] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, pp. 1184–1191, 2013.
- [5] C. A. Gueymard, “The sun’s total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models,” *Sol. Energy*, vol. 76, no. 4, pp. 423–453, 2004.
- [6] J. Ramanujam and U. P. Singh, “Copper indium gallium selenide based solar cells - A review,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1306–1319, 2017.
- [7] M. A. Green, *Third Generation of Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. 2003.
- [8] C. D. Bailie and M. D. McGehee, “High-efficiency tandem perovskite solar cells,” *MRS Bull.*, vol. 40, no. 08, pp. 681–686, 2015.
- [9] F. Sahli *et al.*, “Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 820–826, 2018.
- [10] J. Zheng *et al.*, “21.8% Efficient Monolithic Perovskite/Homo-Junction-Silicon Tandem Solar Cell on 16 cm<sup>2</sup>,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 2299–2300, 2018.
- [11] T. Mueller, J. Wong, and A. G. Aberle, “Heterojunction silicon wafer solar cells using amorphous silicon suboxides for interface passivation,” *Energy Procedia*, vol. 15, no. 2011, pp. 97–106, 2012.
- [12] K. Yoshikawa *et al.*, “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 5, 2017.
- [13] M. A. Green and A. Ho-Baillie, “Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 822–830, 2017.
- [14] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, “19.8% Efficient ‘Honeycomb’ Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 1991–1993, 1998.
- [15] “Panasonic HIT(R) Solar Cell Achieves World’s Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6% at Research Level | Headquarters News | Panasonic Newsroom Global.” [Online]. Available: <https://news.panasonic.com/global/press/data/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>. [Accessed: 04-Jan-2020].
- [16] “World’s Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell-A World First in a Practical Cell Size,” 2016.
- [17] J. H. Heo *et al.*, “Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 6, pp. 486–491, 2013.
- [18] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. Il Seok, “Nano Lett. 2013, 13, 1764–1769.pdf,” *Nano Lett.*, vol. 13, p. 1764–1769, 2013.
- [19] W. S. Yang *et al.*, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science (80-. )*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, 2015.

- [20] E. H. Jung *et al.*, “Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene),” *Nature*, vol. 567, no. 7749, pp. 511–515, 2019.
- [21] Z. Yu, M. Leilaoui, and Z. Holman, “Selecting tandem partners for silicon solar cells,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 11, 2016.
- [22] J. Werner *et al.*, “Efficient Near-Infrared-Transparent Perovskite Solar Cells Enabling Direct Comparison of 4-Terminal and Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 474–480, 2016.
- [23] S. Albrecht *et al.*, “Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 81–88, 2016.
- [24] K. A. Bush *et al.*, “23.6%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells With Improved Stability,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 4, pp. 1–7, 2017.
- [25] F. Sahli *et al.*, “Improved Optics in Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with a Nanocrystalline Silicon Recombination Junction,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 6, pp. 1–8, 2018.
- [26] J. Zheng *et al.*, “Large area efficient interface layer free monolithic perovskite/homo-junction-silicon tandem solar cell with over 20% efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 2432–2443, 2018.
- [27] L. Calìo *et al.*, “Cu(ii) and Zn(ii) based phthalocyanines as hole selective layers for perovskite solar cells,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 10, pp. 2071–2077, 2017.
- [28] A. Fave, J. F. Lelièvre, T. Gallet, Q. Su, and M. Lemit, “Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion,” *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 577–583, 2017.
- [29] S. K. Ghandhi, R. T. Huang, and J. M. Borrego, “Fabrication of GaAs tunnel junctions by a rapid thermal diffusion process,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 6, pp. 415–416, 1986.
- [30] P. Bellanger, A. Minj, A. Fave, Z. Djebbour, S. Roques, and A. Slaoui, “Silicon tunnel junctions produced by ion implantation and diffusion processes for tandem solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 8, no. 6, pp. 1436–1442, 2018.
- [31] X. Gan *et al.*, “GaAs tunnel junction grown using tellurium and magnesium as dopants by solid-state molecular beam epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 2 PART 1, 2014.
- [32] E. Ishida, T. W. Sigmon, and W. T. Lynch, “Method of shallow junction formation in semiconductor devices using gas immersion laser doping,” US005316969A, 1994.
- [33] P. G. Carey and T. W. Sigmon, “In-situ Doping of Silicon Using the Gas Immersion Laser Doping (GILD) Process,” *Surf. Sci.*, vol. 43, no. C, pp. 325–332, 1989.
- [34] E. Landi, P. G. Carey, and T. W. Sigmon, “Numerical Simulation of the Gas Immersion Laser Doping (GILD) Process in Silicon,” *IEEE Trans. Comput. Des. Integr. Circuits Syst.*, vol. 7, no. 2, pp. 205–214, 1988.
- [35] F. Chiodi *et al.*, “Gas Immersion Laser Doping for superconducting nanodevices,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 302, pp. 209–212, 2014.
- [36] D. Bouchier, A. Grouillet, D. Lenoble, G. Kerrien, J. Boulmer, and D. De, “Ultra-shallow, super-doped and box-like junctions realized by laser-induced doping,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 186, pp. 45–51, 2002.
- [37] D. Cammilleri *et al.*, “Highly doped Si and Ge formed by GILD (gas immersion laser doping); from GILD to superconducting silicon,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 75–79, 2008.
- [38] M. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, “Modeling of carrier mobility against carrier concentration in Ar, P and B-doped silicon,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 30, pp. 764–769, 1983.

- [39] B. Sermage *et al.*, “Electrochemical capacitance voltage measurements in highly doped silicon and silicon-germanium alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 15, 2016.
- [40] T. Ohmi *et al.*, “Doping Profile Analysis in Si by Electrochemical Capacitance-Voltage Measurements,” vol. 142, no. 2, pp. 576–580, 1995.
- [41] D. R. Stull, “Vapor pressure of pure substances organics compounds,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 518–536, 1947.
- [42] D. N. Micha, G. M. Penello, R. M. S. Kawabata, and T. Camarotti, “‘Vendo o invisível’. Experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo,” *Rev. Bras. Ensino Fis.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [43] J. Thorstensen and S. Erik Foss, “Temperature dependent ablation threshold in silicon using ultrashort laser pulses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 12, 2012.
- [44] M. GREEN *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 42),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, pp. 827–837, 2013.
- [45] M. GREEN *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 44),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 22, pp. 701–710, 2014.
- [46] M. GREEN *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 45),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, no. 6, pp. 1–9, 2015.
- [47] M. GREEN *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 49),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2016.
- [48] M. A. Green *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 50),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, 2017.
- [49] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 52),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [50] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 54),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 27, no. 7, pp. 565–575, 2019.

## Anexos

Anexo 1: Tabela com evolução das eficiências de Silício e Perovskita, com referências das listas com os valores compilados à esquerda (referências)

Ano	Eficiência de Silício Cristalino (%)	Eficiência de Perovskita (%)
2013[44]	25,0[14]	14,1[17]
2014[45]	25,6[15]	17,9[18]
2015[46]	25,6	20,1[17]
2016[47]	26,3[16]	22,1[19]
2017[48]	26,7[12]	22,7[18]
2018[49]	26,7	22,7
2019[50]	26,7	24,2[20]

Anexo 2: Tabela com eficiências de células *tandem*, com o tipo de interligação entre as duas sub-células e o seu método de formação

Data (mês/ano)	Eficiência (%)	Tipo e Formação da Camada de Interligação entre as células de topo e base
Set/15	18,1	Camada de Recombinação: ITO ( <i>Sputtering</i> ) e SnO <sub>2</sub> (ALD)
Ago/16	20,5	Camada de Recombinação: IZO (não especificado)
Fev/17	23,6	Camada de Recombinação: ITO ( <i>Sputtering</i> )
Out/17	22,0	Junção de Túnel: Silício Nanocristalino (PECVD)
Mar/18	20,5	Camada de Recombinação: SnO <sub>2</sub> ( <i>Spin Coating</i> ) e Emissor p++
Jun/18	25,2	Junção de Túnel: Silício Nanocristalino (PECVD)
Ago/18	21,8	Camada de Recombinação: SnO <sub>2</sub> ( <i>Spin Coating</i> ) e Emissor p++

Anexo 2: Tabela com os valores representados na figura 2.15

Densidade Energética do Laser (mJ/cm <sup>2</sup> )	Número de pulsos	Resistência Superficial (Ω/sq)
610	100	170
	200	140
	300	55
	400	40
656	50	80
	100	60
	200	40
	300	30
870	10	220
	25	95
	50	40
	100	20
	200	15
	300	15
995	10	170
	25	75
	50	30
	100	15
	200	10
	300	10

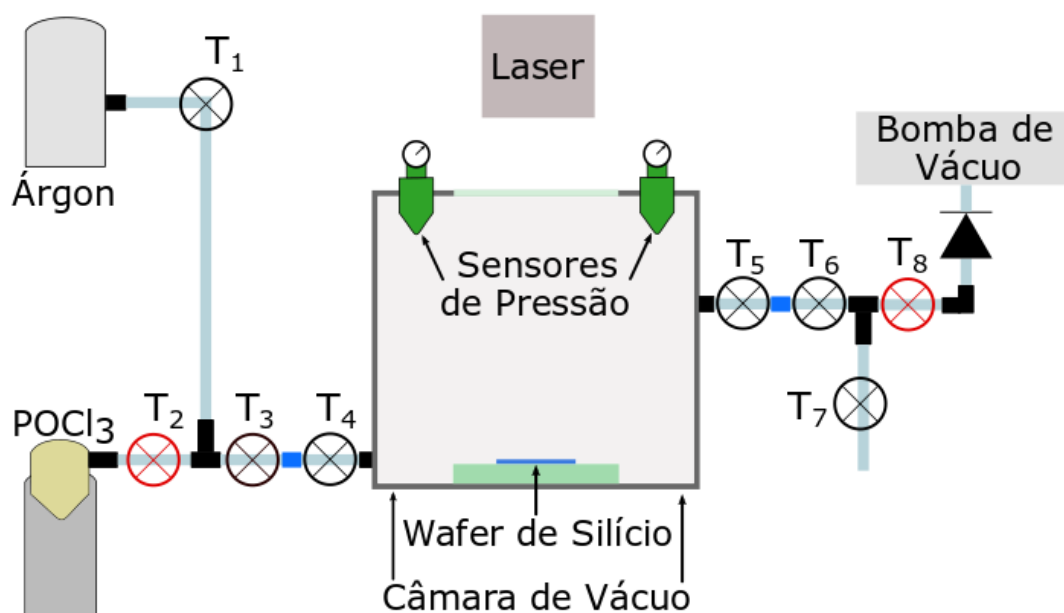


Figura a3.1 – Purga inicial com argon (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

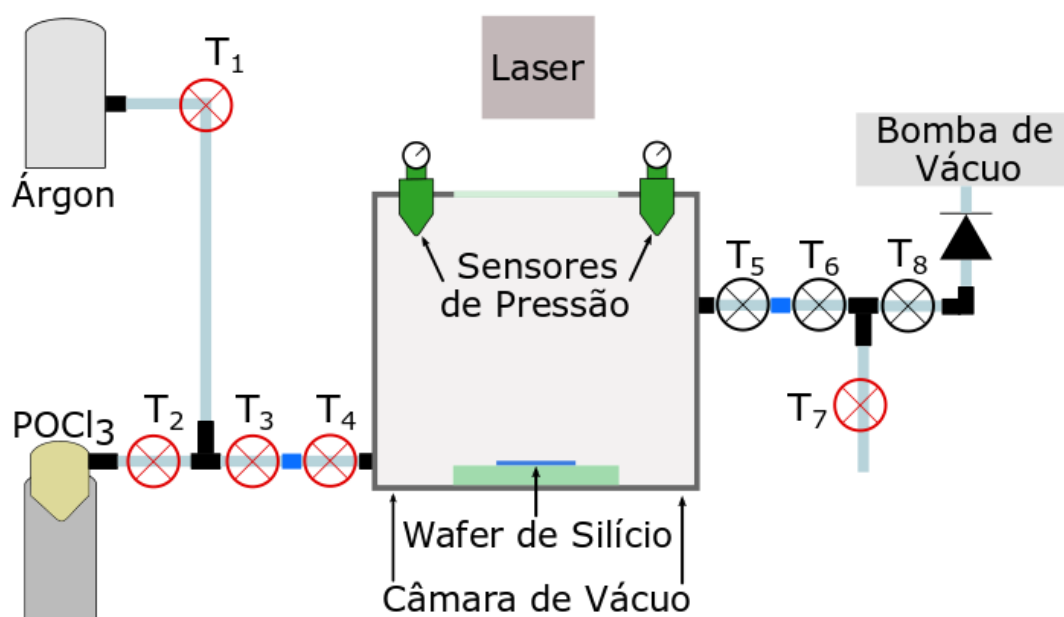


Figura a3.2 – Evacuação da câmara e definição de pressão (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

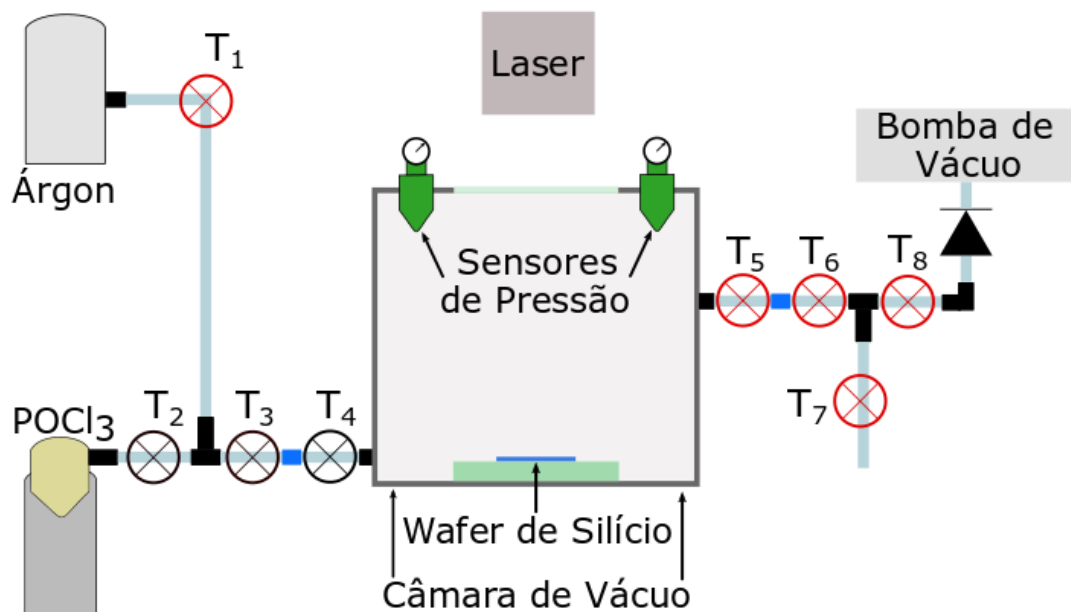


Figura a3.3 – Introdução do dopante na câmara (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

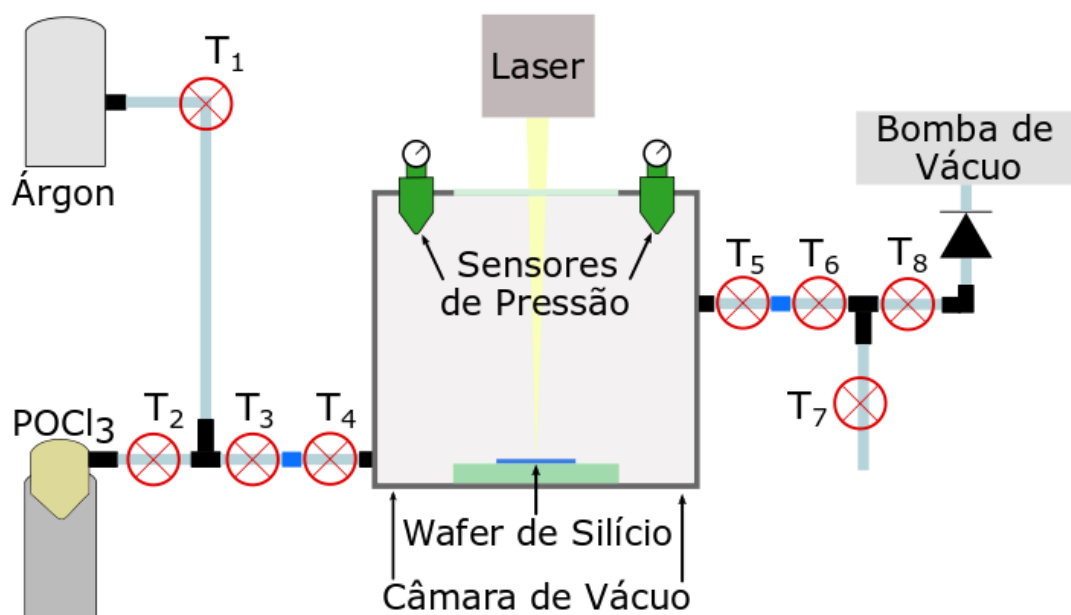


Figura a3.4 – Processo de dopagem com laser, em que a câmara, juntamente com as válvulas **T<sub>4</sub>** e **T<sub>5</sub>** se separa da câmara pelo *quick fit*, representado a azul, para ser transportada para o laser (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

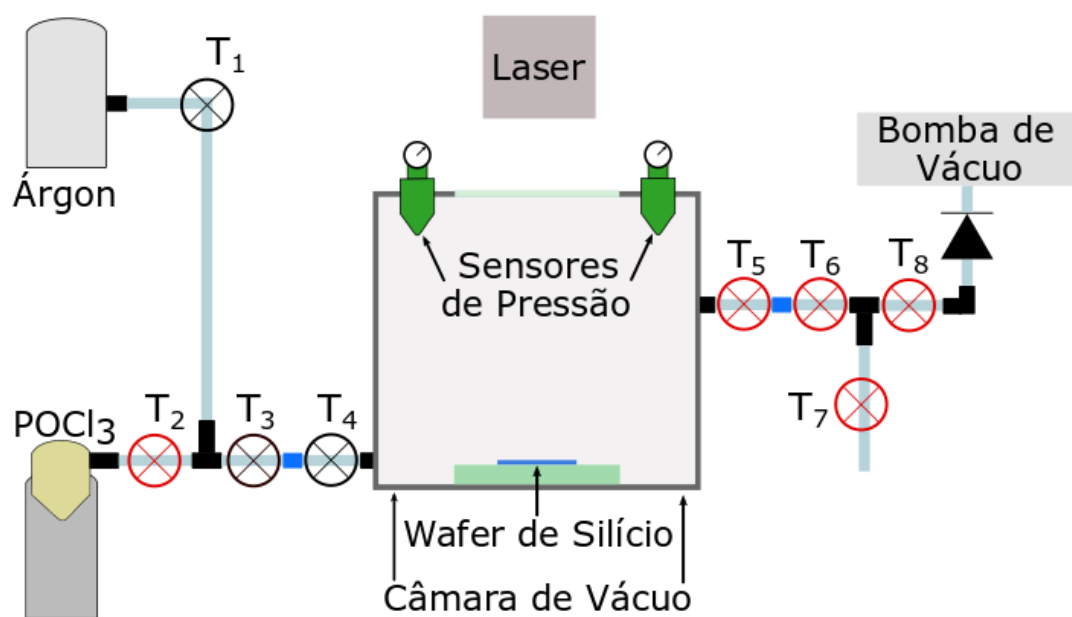


Figura a3.5 – Definição da pressão da câmara a 1 bar, utilizando árgon (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

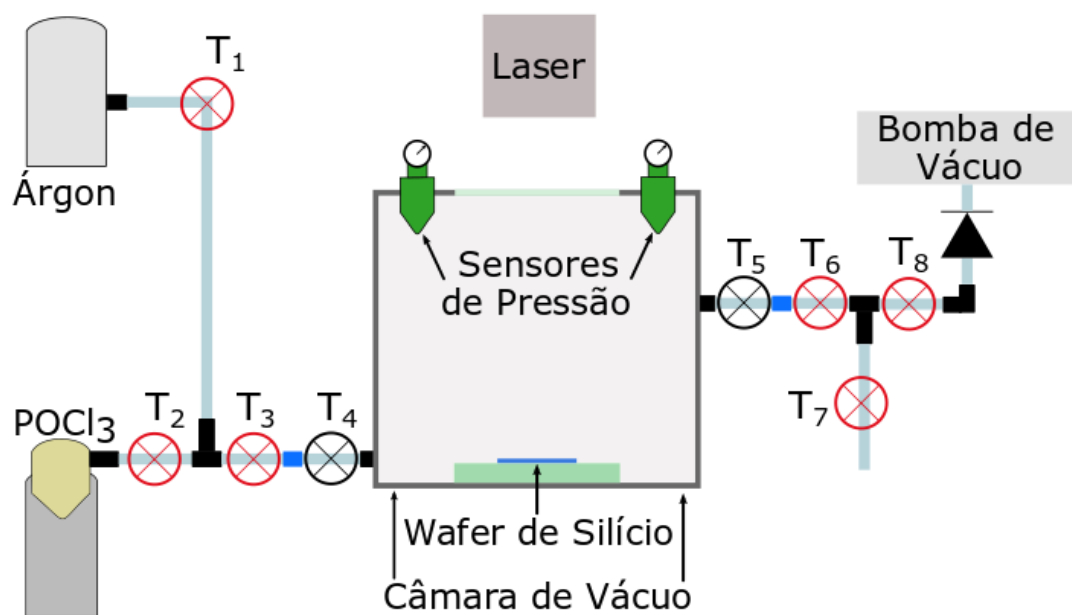


Figura a3.6 – Abertura da câmara e limpeza dos componentes



Anexo 4: Esquemas de experiência a pressão atmosférica – passos intermédios.

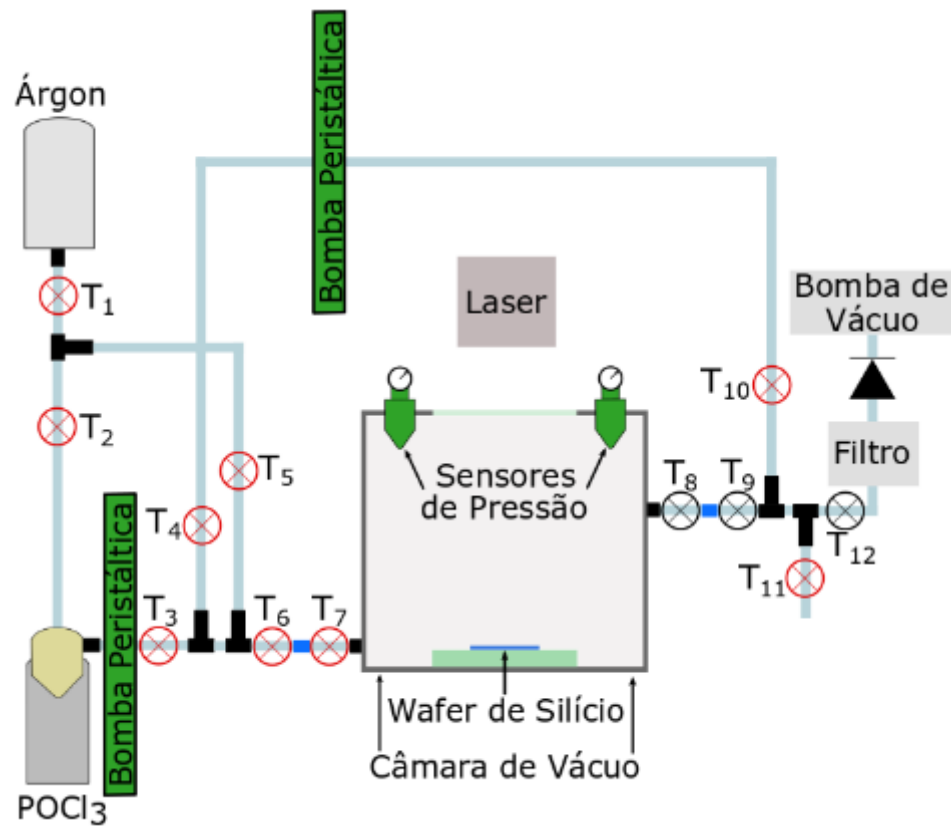


Figura a4.1 – Evacuação inicial da câmara (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

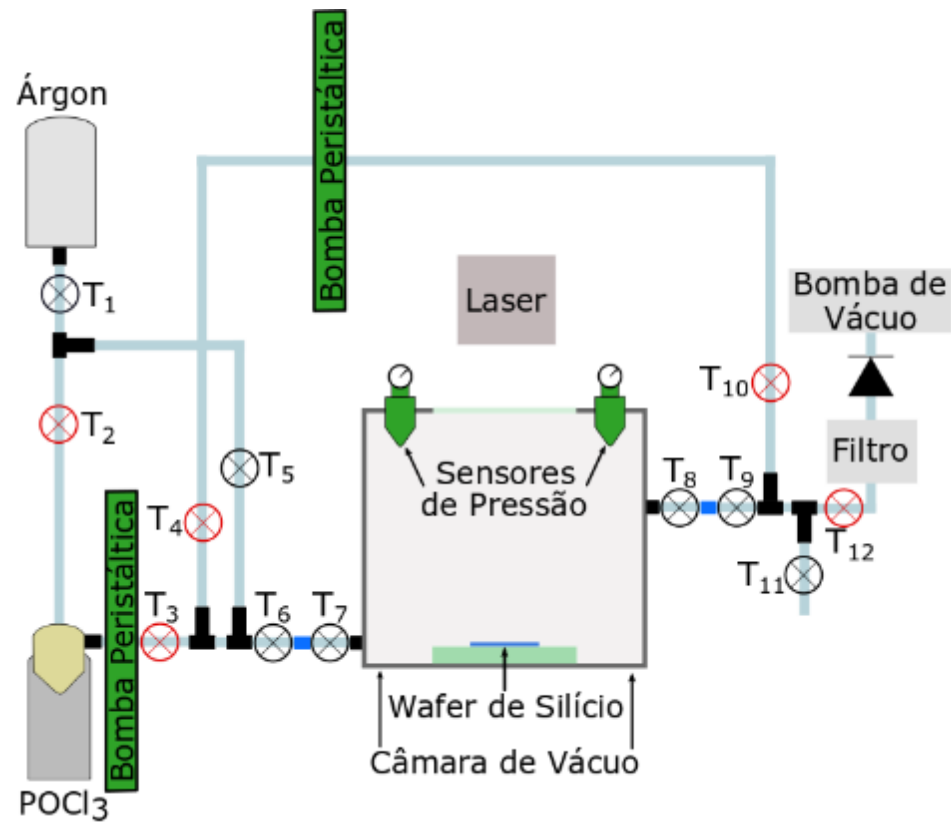


Figura a4.2 – Purga inicial com árgon (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

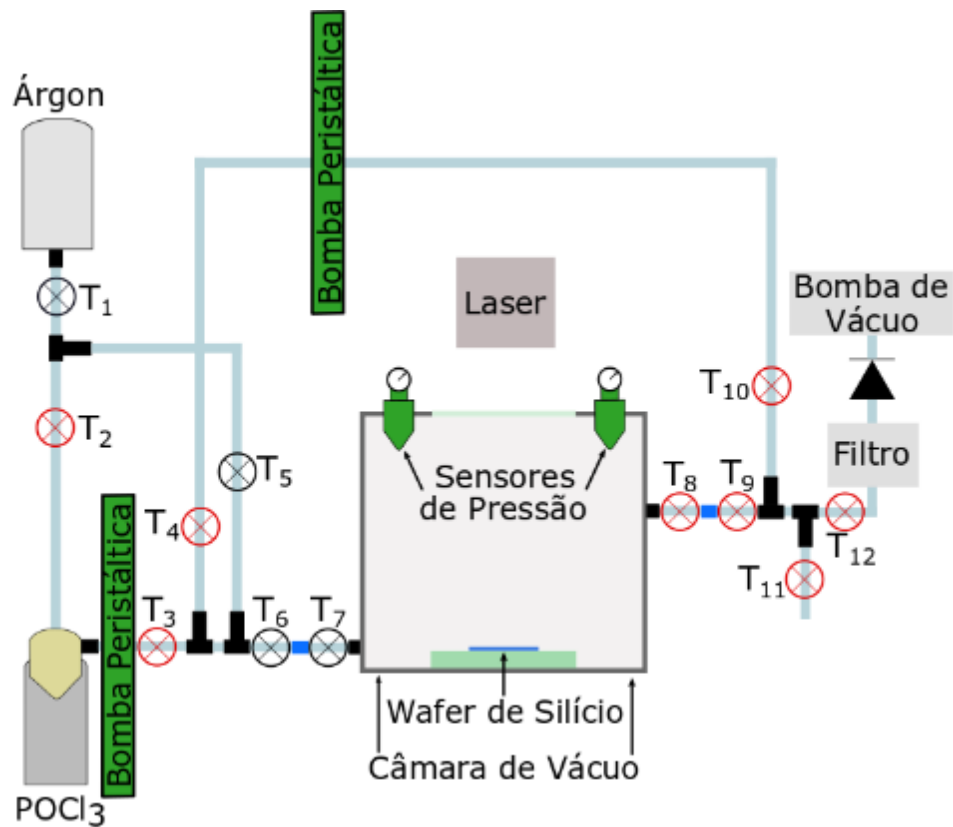


Figura a4.3 – Definição da pressão da câmara (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

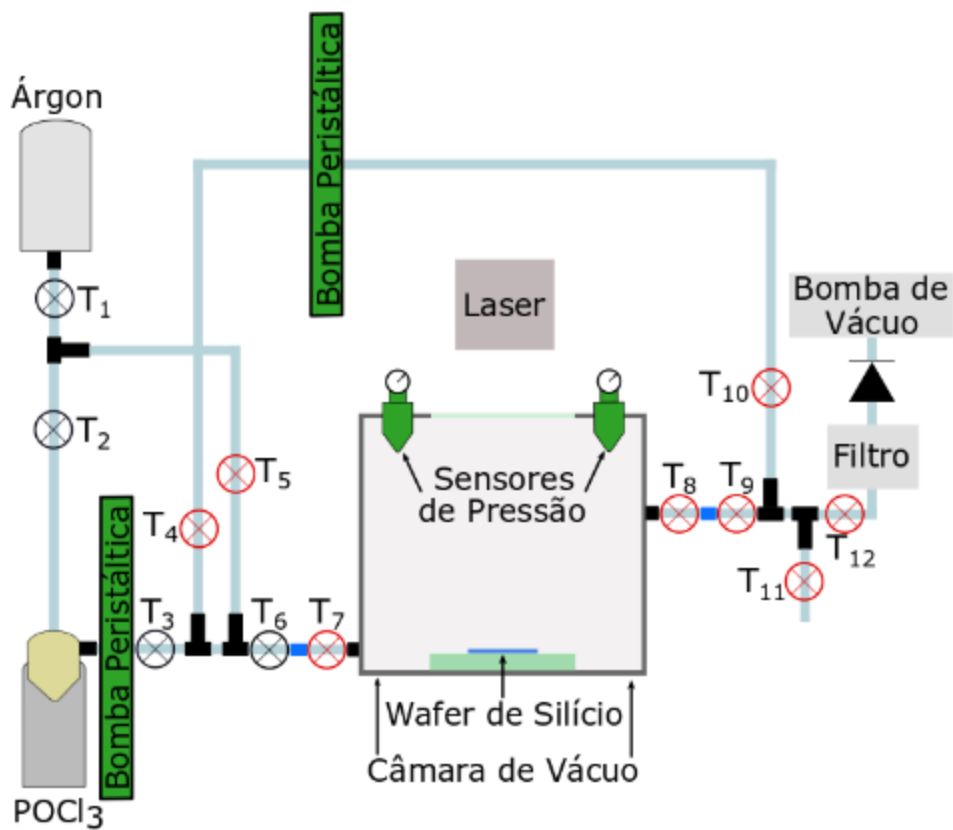


Figura a4.4 – Purga do recipiente de dopante com argônio, sendo a mistura de gases libertada pelo *quickfit*, representado a azul, entre as válvulas T<sub>6</sub> e T<sub>7</sub> (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

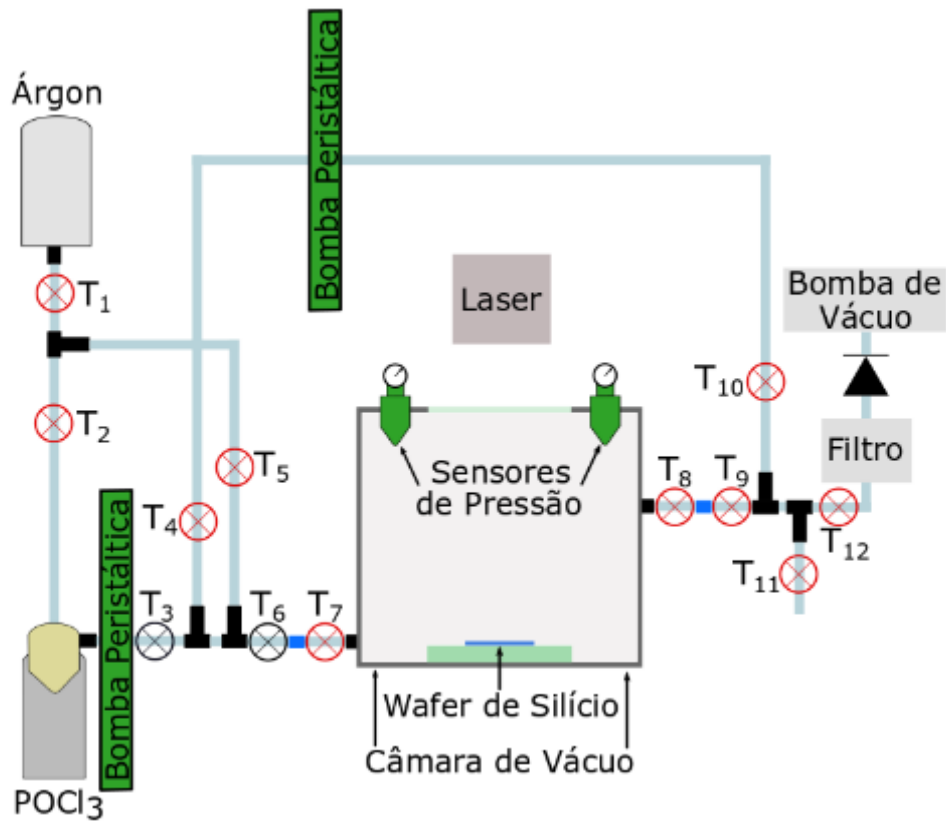


Figura a4.5 – Difusão e mistura do dopante (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

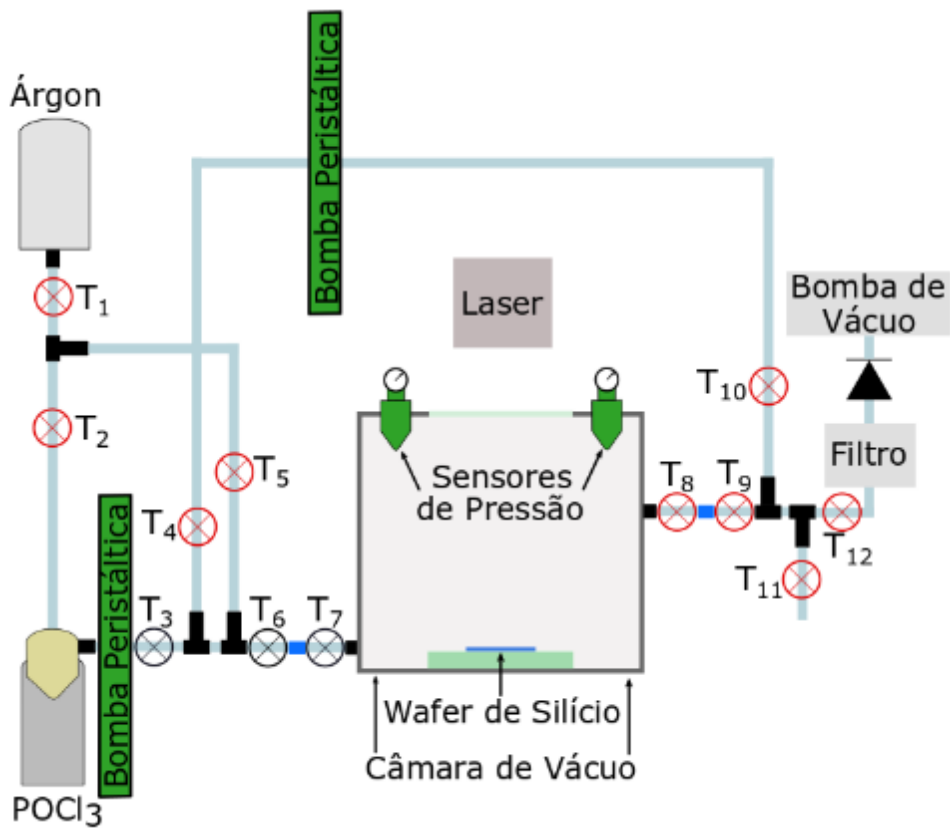


Figura a4.6 – Introdução do dopante na câmara (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

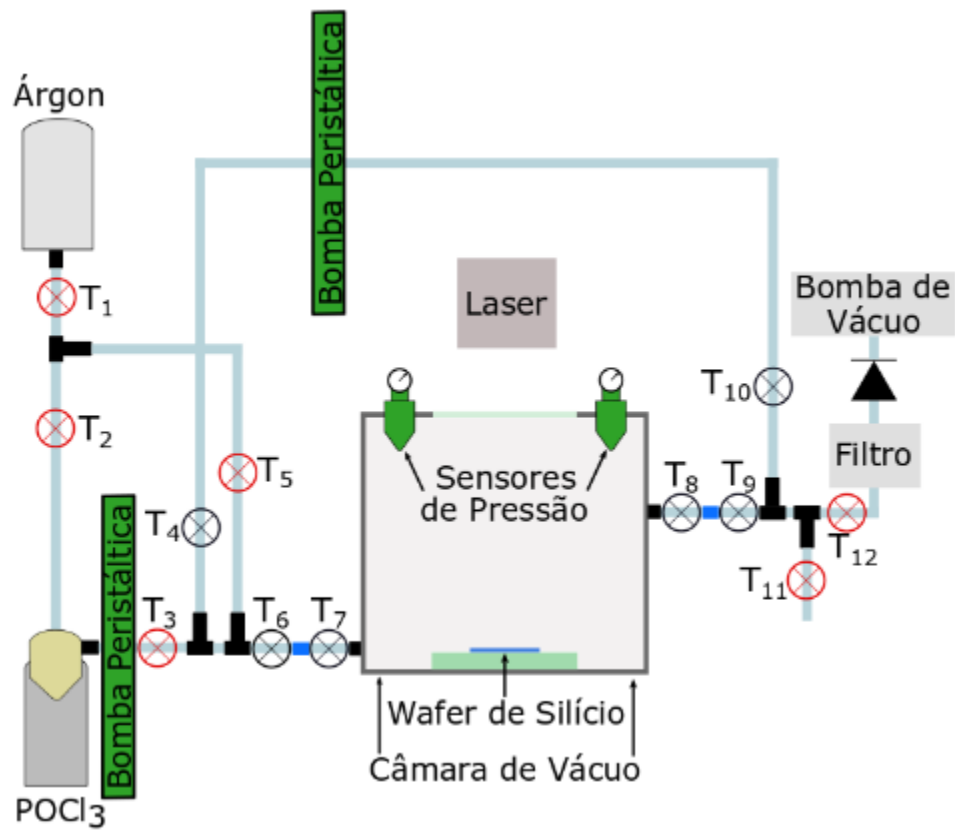


Figura a4.7 – Recirculação do dopante (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

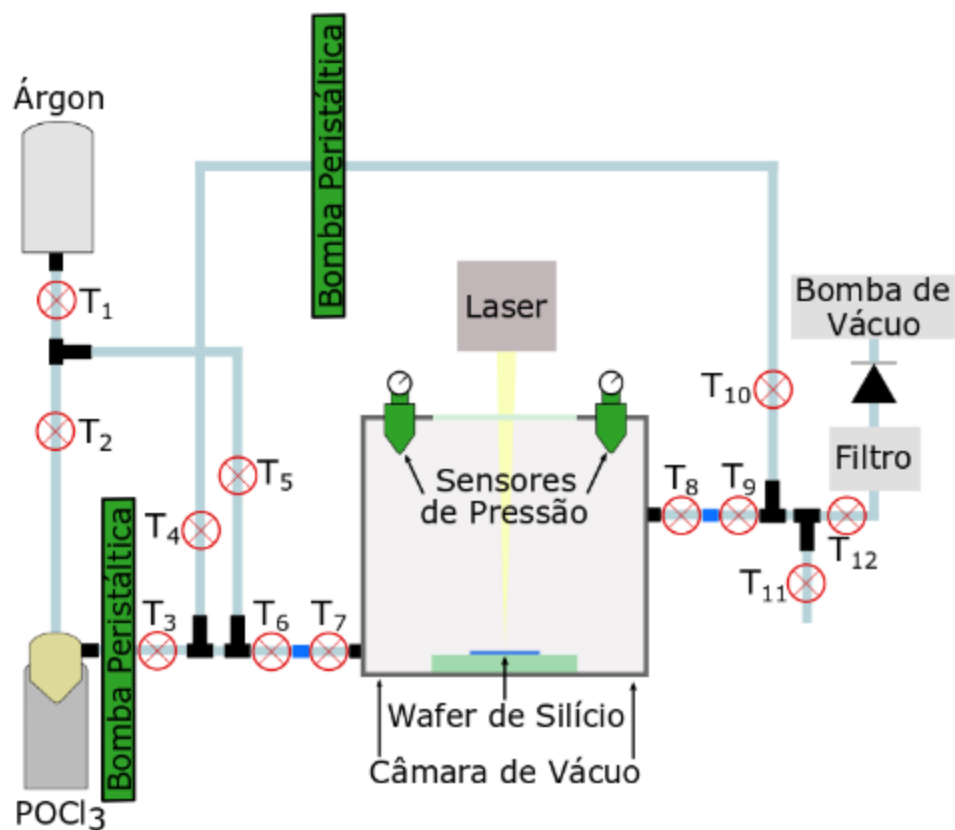


Figura a4.8 – Processo de dopagem com laser, em que a câmara, juntamente com as válvulas T7 e T8, se separa da câmara pelo *quick fit*, representado a azul, para ser transportada para o laser (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

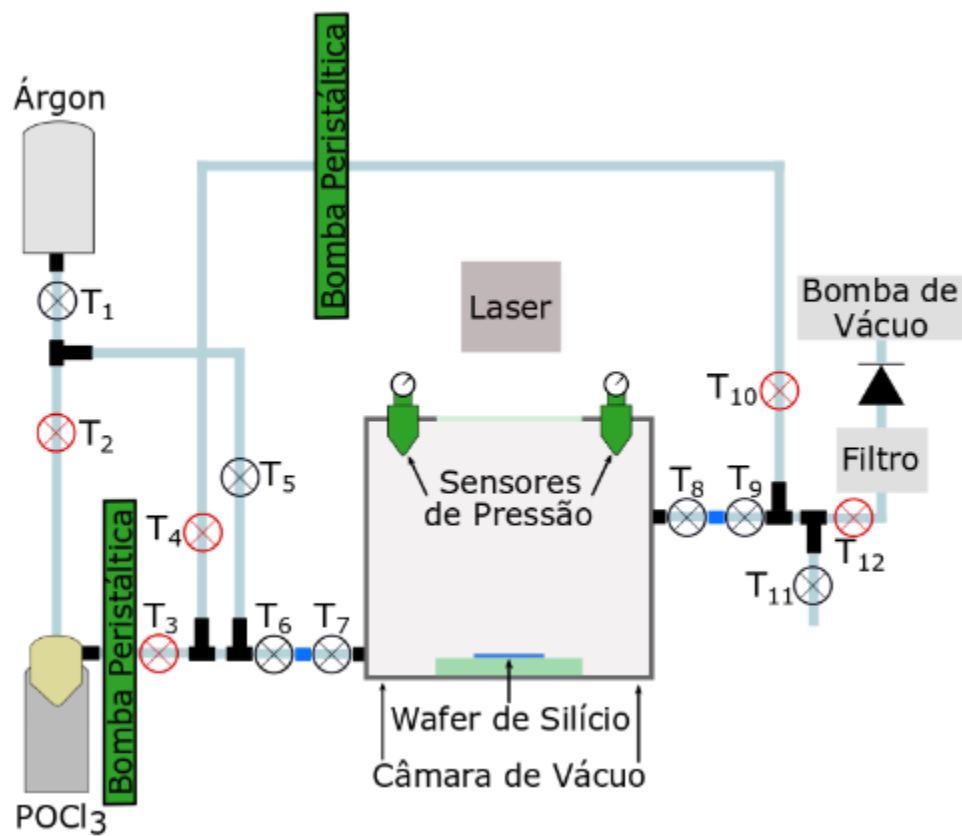


Figura a4.9 – Purga final com argônio (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)

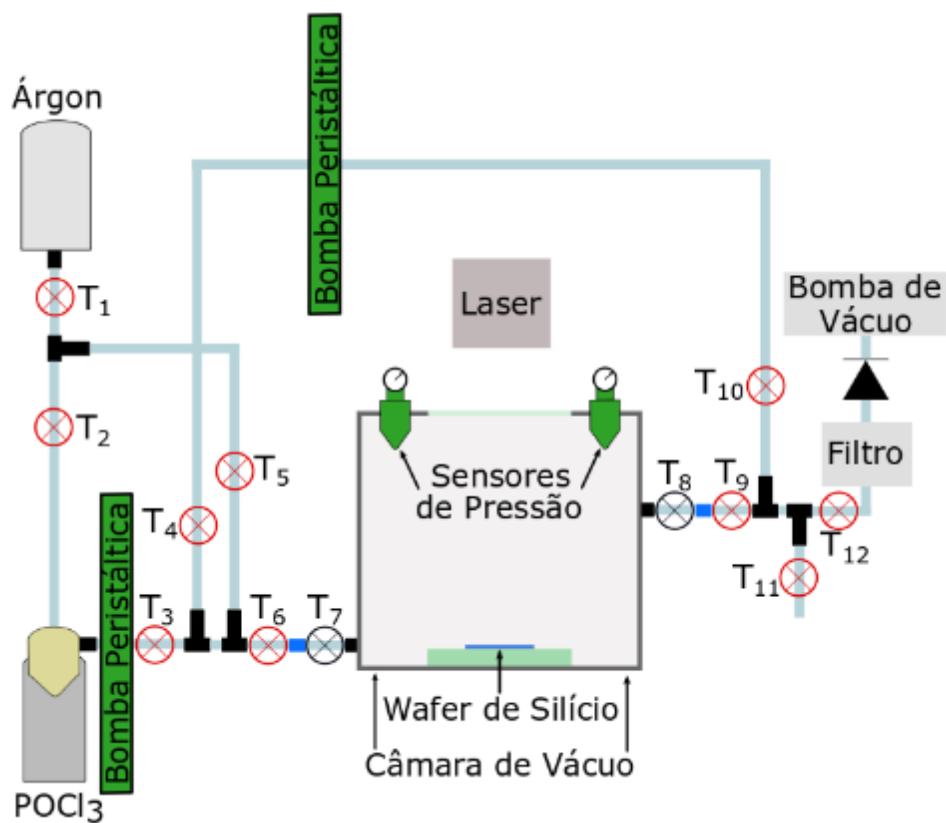


Figura a4.10 – Abertura e limpeza da câmara (válvulas vermelhas encontram-se fechadas)